

NEUE SYNTHESEN UND EIGENSCHAFTEN EINIGER DIARYLDIACETYLENE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Hans-Joachim Graf
aus Helmstedt

1978

NEUE SYNTHESEN UND EIGENSCHAFTEN EINIGER DIARYLDIACETYLENE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau



vorgelegt von
Hans-Joachim Graf
aus Helmstedt

1978

Dekan : Prof. Dr. H. Rimpler
Leiter der Arbeit : Prof. Dr. G. Wegner
Referent : Prof. Dr. G. Wegner
Korreferent :

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

26. Sep. 1978



Erschienen in:

Reactivity of Solids, Plenum Press 1977

Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 255,
S. 521 (1977)

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. PROBLEMSTELLUNG	8
3. AKTIONSSPEKTREN VON DIACETYLENEN	12
3.1. Allgemeine Bemerkungen zu Aktionsspektren	12
3.2. Diacetylene mit aliphatischen Seitengruppen	18
3.3. Aktionsspektren von Diacetylenen, die zum Diacetylen Chromophor eine weitere chromophore Gruppe tragen	21
3.4. Diskussion der Ergebnisse	26
4. INAKTIVE MODIFIKATION DES BPG	28
4.1. Herstellung der inaktiven Modifikation	28
4.2. Röntgenstrukturanalyse der inaktiven Modifikation (M2) des BPG	29
4.3. Vergleich der Modifikationen M1 und M2 des BPG	36
5. DARSTELLUNG VON DIACETYLENEN	38
5.1. Darstellung von 2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'- naphthyl) diacetylen-glutarsäurediester	38
5.1.1. Direkter Syntheserversuch über die Spaltung des Naphthofurans	38
5.1.1.2. Syntheserversuch über eine modifizierte Vilsmeier-Reaktion	40
5.1.1.3. Synthese von Äthynylmethoxynaphthalin durch Chlorierung und nachfolgende Eliminierung	43

5.1.1.3.1.	Abspaltung der Methoxygruppe	45
5.1.2.	Darstellung von 2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'-naphthyl)diacetylguttersäurediester	47
5.1.3.	Anwendung des Syntheseverfahrens von <u>19</u> auf andere Verbindungen	49
5.1.3.1.	Synthese von BPG	49
5.1.3.2.	Synthese von Dinitrodiphenyldiacetylenen	50
5.1.3.3.	Darstellung von Methoxyderivaten des Diphenyldiacetyls	52
5.1.4.	Unsymmetrische Kupplung von Äthynylderivaten mit Propargylalkohol	54
5.1.5.	Darstellung von Derivaten des Hexadiindiolis	57
5.2.	Diskussion der verschiedenen Reaktionswege	59
5.2.1.	Diskussion der Chlorierungsreaktion	59
5.2.2.	Diskussion der Eliminierungsreaktion	64
5.3.	Diskussion von Eigenschaften einiger Verbindungen	66
5.3.1.	Diskussion der UV-Spektren von aromatisch substituierten Diacetylderivaten	66
5.3.2.	Verhalten von Äthynylhydroxynaphthalin	72
6.	EXPERIMENTELLER TEIL	75
6.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	75
6.1.1.	Spektroskopische Untersuchungen an Kristallen	76
6.2.	Beschreibung der Versuche	78
6.2.1.	Darstellung von Naphthofuran (<u>4</u>)	78
6.2.1.1.	Versuch zur Darstellung von Äthynylhydroxynaphthalin (<u>5</u>)	79
6.2.2.	Darstellung von Di-(2.2'-naphthyl)butadiin (<u>9</u>)	82
6.3.	Chlorierung von Arylketonen mit PCl_5	84
6.3.1.	Herstellung der Ausgangssubstanzen	84

6.3.2.	Chlorierung in CH_2Cl_2	85
6.3.2.1.	Chlorierung in POCl_3	88
6.4.	Eliminierung der chlorierten Verbindungen	89
6.4.1.	Eliminierung in KOH /Methanol	89
6.4.2.	Eliminierung mit Natriumalkoholat/Äthanol	90
6.4.3.	Eliminierung mit Kalium-t-Butylat/t-Butanol	92
6.4.4.	Eliminierung mit Natriumamid-Suspension/THF	94
6.4.5.	Eliminierung mit Natriumamid/Ammoniak	95
6.5.	Abspaltung der Methoxygruppe an Nerolin- derivaten	97
6.5.1.	Spaltungsversuch an Chlorvinylnerolin	97
6.5.1.1.	Spaltung mit HBr /Eisessig	97
6.5.1.2.	Spaltung mit HJ nach Zeisel/Vieböck	98
6.5.2.	Spaltungsversuch am Äthinylnerolin Spaltung mit Methylmagnesiumjodid	99
6.6.	Kupplung von Acetylderivaten	100
6.6.1.	Herstellung der Ausgangssubstanzen	100
6.6.1.1.	Herstellung der Ester des Hydroxyäthinylnaphthalins	103
6.6.2.	Kupplung der aromatisch-substituierten Acetylene - Symmetrische Kupplung nach Sondheimer	104
6.6.3.	Unsymmetrische Kupplung von Acetylderivaten nach Cadiot-Chodkiewicz	107
6.6.4.	Kupplung von Propargylderivaten nach Hay	109
7.	LITERATUR	113



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden einige Aspekte der topochemischen Polymerisation von Diaryldiacetylenen untersucht.

Es konnte experimentell nachgewiesen werden, daß der Anfangsverlauf der Polymerisation einer linearen Beziehung gehorcht. Die Polymerisation kann sowohl durch Desaktivierung photoangeregter Zustände des Diacetyls als auch der Seitengruppen initiiert werden. Die auftretenden unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten werden diskutiert.

Die inaktive Modifikation des cyclischen Esters der Glutarsäure mit dem 2.2'-Dihydroxydiphenyldiacetylen (BPG-M2) wurde röntgenographisch untersucht. BPG-M2 hat eine Elementarzelle mit den Parametern: $a = 21.68 \text{ \AA}$, $b = 13.83 \text{ \AA}$, $c = 5.42 \text{ \AA}$ und $\beta = 90.17^\circ$. c ist die Stapelachse. Als Raumgruppe wurde $P2_1/n$ ermittelt mit 4 Monomereinheiten in der Elementarzelle. Die Monomereinheiten des BPG-M2 werden durch einfache Translation entlang der Stapelachse ineinander überführt.

Das Naphthalinhomologe des BPG, der cyclische Ester der Glutarsäure mit dem 2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'-naphthyl)diacetylen wurde synthetisiert. Unter den verschiedenen versuchten Reaktionswegen war nur derjenige erfolgreich, der über die Chlorierung des 1-Acetyl-2-methoxynaphthalins mit PCl_5 und nachfolgender Eliminierung zum 1-Äthynyl-2-methoxynaphthalin lief. Es konnte an sehr unterschiedlich substituierten Arylketonen gezeigt werden, daß dieser Reaktionsweg zur Einführung einer Äthynylgruppe an ein aromatisches System allgemein anwendbar ist. Die Einflüsse von Substituenten auf die Reaktion von PCl_5 mit Arylketonen kann durch die Wahl der Reaktionsbedingungen ausgeglichen werden.

1. EINLEITUNG

Eine Polymerisation im festen, kristallinen Zustand kann dann ablaufen, wenn sich die Bewegungen der Moleküle oder einzelner Molekülteile im Gitter zu einer chemischen Reaktion ausnutzen lassen, ohne daß sich die Schwerpunktlage der Moleküle auf ihren Gitterplätzen ändert ¹⁾. Die Umsetzungen nach diesem Prinzip ist im Reaktionsschema in Abb. 1 wiedergegeben.

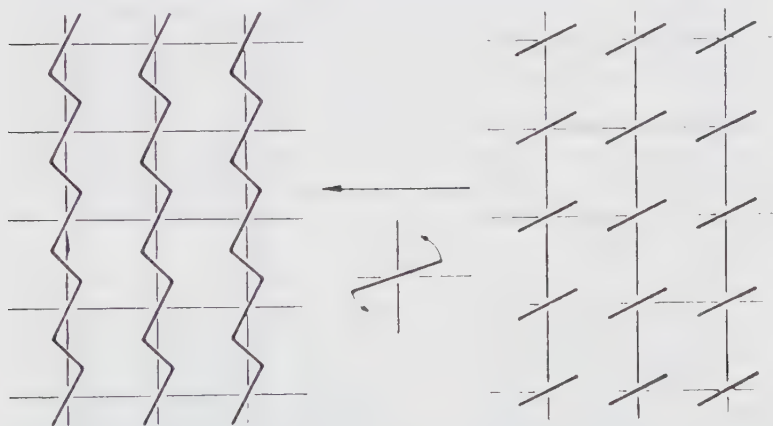


Abb. 1 Schematische Darstellung einer topochemischen Polymerisation

Stäbchenförmige Moleküle sind so in Stapeln gepackt, daß sich je zwei reaktionsfähige Gruppen an den Enden der Moleküle im Abstand von etwa $3 \text{ \AA}$ befinden. Dieser Abstand ist aber für das Zustandekommen einer Reaktion noch zu groß. Eine Verringerung des Abstandes und damit eine Reaktion kann dennoch ohne Diffusion der Moleküle durch sukzessive Drehung einzelner aufeinanderfolgender Moleküle um ihren

Schwerpunkt oder durch Scherung eines Molekülstapels stattfinden. Die Lage der Gitterbausteine sowie ihre Symmetrie bleiben erhalten. Bei dieser als topochemischer Festkörperpolymerisation bezeichneten Reaktion werden Struktur und Symmetrie der erhaltenen Polymeren allein durch die Packung der Monomeren im Gitter vorherbestimmt ²⁾. Aus diesem Mechanismus ergibt sich, daß gestrecktkettige Polymere entstehen. Bei Isomorphie der Monomer- und Polymereinheiten und, wenn die immer beobachteten anisotropen Veränderungen der Gitterparameter nicht zu groß sind, entstehen Polymereinkristalle.

Auf den Zusammenhang zwischen Packung im Kristallgitter, dem Reaktionsprodukt und der Reaktivität organischer Moleküle hat G. M. J. Schmidt in seinen Arbeiten über die Dimerisierung der Zimtsäure und ihrer Derivate hingewiesen ^{3,4)}.

Topochemische Polymerisationen können prinzipiell als heterogene oder homogene Reaktionen ablaufen (Abb. 2).

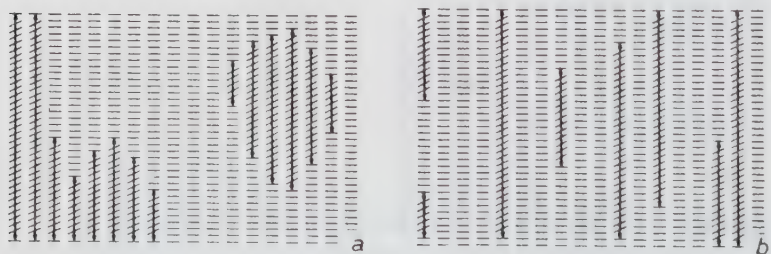


Abb. 2 Mechanismen topochemischer Polymerisationen
a) heterogener Verlauf, b) homogener Verlauf

Im Fall der heterogenen topochemischen Polymerisation beginnt die Reaktion bevorzugt am Defekten im Monomerkristall. Die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nachbarschaft bereits gebildeter Ketten ist erhöht. Dadurch kommt es zur Ausbildung separater Produktphasen. Nach diesem Mechanismus verläuft z. B. die "Vierzentren Photopolymerisation" von Diolefinen^{5,6,7)}.

Als Beispiel für eine homogene topochemische Polymerisation erkannte Wegner im Jahr 1968 die Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen^{8,9,10)}. Die Monomeren liegen im Kristall in Stapeln ähnlich den Sprossen einer Leiter (Abb. 3).

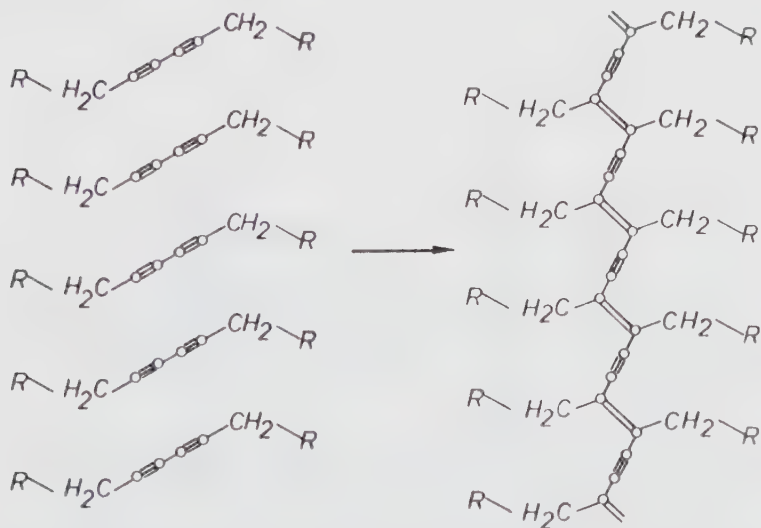
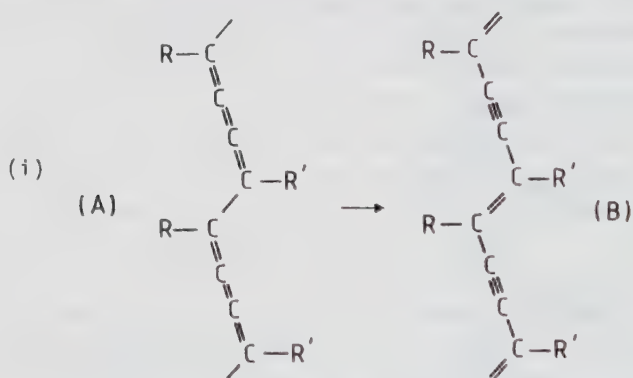


Abb. 3 Schema der topochemischen Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen

Die Polymerisation verläuft unter 1.4-Verknüpfung benachbarter Dreifachbindungssysteme ohne Zerstörung des Monomereinkristalls. Diese Reaktion wird ausgelöst durch Energiezufuhr in Form von γ -, Röntgen- oder UV-Strahlung sowie durch Tempern des Kristalls oder auch durch mechanische Energie ¹¹⁾. Es entsteht ein ungesättigtes polymeres System, für das sich zwei Grenzstrukturen angeben lassen:



Die Struktur des Polymeren ist angenähert durch II wiedergegeben. Sie ist durch Röntgenstrukturanalysen ^{12,13)} und durch spektroskopische Befunde ^{14,15,16)} belegt.

Nicht alle Derivate des Diacetylen sind im kristallinen Zustand polymerisierbar. Einige Monomere kristallisieren in mehreren Modifikationen, die sich in ihrer Reaktivität erheblich unterscheiden ¹⁷⁾ oder auch inaktiv sind. Über den Zusammenhang zwischen Packungsverhalten und Reaktivität lassen sich aus Modellvorstellungen einfache Regeln herleiten. Die Packung kann durch den Stapelabstand d_1 und durch den Winkel β_1 beschrieben werden (Abb. 4), den die Diacetylengruppe und die Stapelachse einschließen.

Die günstigsten Voraussetzungen für die Polymerisation sollten vorliegen, wenn der Stapelabstand $d_1 \leq 5 \text{ \AA}$ und der Winkel $\varphi_1 \sim 45^\circ$ beträgt ¹⁸⁾. Die bisher durchgeführten Strukturanalysen an Einkristallen polymerisationsfähiger Monomere ^{19,20)} bestätigen die Gültigkeit dieser Annahmen. Der Vergleich der Strukturen von Monomer- und Polymerkristallen zeigt auch Koordinatenverschiebungen der C-Atome der Hauptkette sowie Drehung und Verschiebung der Seitengruppen. Die durch die wachsenden Polymerketten im Kristall entstehenden Verspannungen, die in den unterschiedlichen Stapelabständen von Monomer und Polymer ihre Ursache haben, werden in vielen Systemen von der Monomermatrix kompensiert, ohne daß die Polymerkristalle an Perfektion einbüßen ^{20,21)}.



Abb. 4 Packungsschema für die topochemische Polymerisation von Diacetylenen

Vermutungen Wegners über den Mechanismus der Polymerisation^{17,22)}, daß Carbene als reaktive Zwischenstufen auftreten würden (Abb. 5), fanden durch ESR-spektroskopische Untersuchungen ihre Bestätigung^{23,24)}.

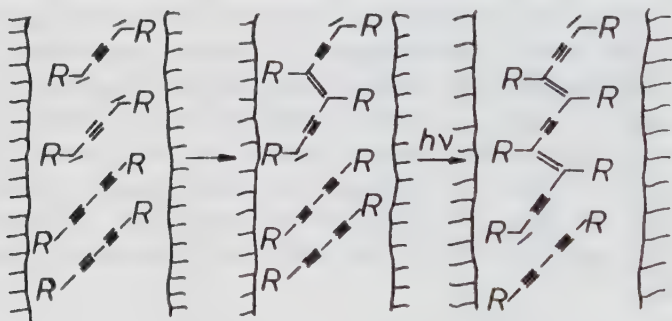


Abb. 5 Carben-Mechanismus der topochemischen Polymerisation der Diacetylene

Das wachsende Kettenende kann durch ein Triplett-Carben beschrieben werden. Das Monomere wird durch direktes Einstrahlen in den Absorptionsbereich des Diacetylen-Chromophors oder nach Exciton-Phonon-Kopplung einer Anregung der Seitengruppen in ein Dicarben umgewandelt²⁵⁾. Dieses reagiert solange mit angeregten Monomeren in der Nachbarschaft, bis die wachsende Kette an einen Defekt oder an die Kristalloberfläche stößt. In einigen Systemen hat man beobachtet, daß pro absorbiertes Quant Oligomere von etwa 15 Einheiten gebildet werden²⁶⁾.

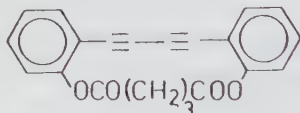
Da bei Beginn der Polymerisation eine feste Lösung des Polymeren im Gitter des Monomerkristalls erhalten wird²⁷⁾, erscheint die Annahme plausibel, daß Wechselwirkungen zwischen Monomeren und wachsenden Polymeren zu

vernachlässigen sind. Denn für den Fall, daß Wechselwirkungen zwischen Monomer und wachsendem Polymer beobachtet werden, sollte ein heterogener topochemischer Mechanismus erwartet werden. Nur wenn die Verhältnisse zu Beginn der Polymerisation den Verhältnissen von verdünnten Lösungen gleichen, läßt sich die Reaktion durch Absorptionsspektroskopie verfolgen. Entsprechend zeigt das entstehende Polymere Absorption in einem Spektralbereich, in dem keine Monomerabsorption zu beobachten ist ^{17,29}). Die Verschiebung des Absorptionsmaximums der wachsenden Kette im Verlauf der Photopolymerisation ist durch das Auftreten von Dicarbenen, Ketten die nur noch an einem Ende wachsen und 'toten' Polymeren gedeutet worden ¹⁷).

Bei zunehmendem Umsatz sind die polymerisierenden Diacetylenkristalle stark gefärbt. Bei vollständigem Umsatz zeigen sie metallischen Glanz ^{8,9,28}). Ihre Eigenschaften sind durch große Anisotropie ²⁹) geprägt, was sich vor allem in den mechanischen ^{21,30,31}) wie auch den optischen ^{29,32,33}) Eigenschaften zeigt. Die Polydiacetylene haben außerdem Bedeutung erlangt als Modellsubstanzen für eindimensionale Systeme ^{32,34}).

2. PROBLEMSTELLUNG

Aus der Wellenlängenabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit können Informationen über die relative Geschwindigkeit der Polymerisation der Diacetylene untereinander und über den Einfluß der Struktur des Monomeren erhalten werden. Hier ist die Frage noch offen, in welcher Weise die Struktur dieser Spektren der Struktur der Monomeren zuzuordnen ist. Bei den bis jetzt untersuchten Derivaten war eine systematische Betrachtungsweise deshalb nicht möglich, weil die Form der Spektren eine Zuordnung nicht zuließ. Es wurden nur Spektren mit jeweils einem Maximum erhalten, während die Spektren der Monomeren in Lösung eine Zuordnung der Maxima zulassen. Erst der cyclische Ester der Glutarsäure mit 2,2'-Dihydroxy-diphenyldiacetylen (BPG) ^{35,36,37} und 3,3'-(N,N'-Diacetyl)-diaminodiphenyldiacetylen (DADD) ³⁸ zeigten in der Wellenlängenabhängigkeit der Photopolymerisation mehrere Maxima.



BPG

Bei den Untersuchungen am BPG hatte sich auch gezeigt, daß Monomerkristalle dieser Substanz bis zu einer Wellenlänge von $\lambda = 380 \text{ nm}$ polymerisierbar waren ³⁵, während bei anderen Diacetylderivaten Polymerisation nur bei Wellenlängen $\lambda \leq 300 \text{ nm}$ beobachtet wurde.

Nachdem Derivate zur Verfügung stehen, die Festkörperreaktivität zeigen und deren Substituenten erst im Vakuum-UV absorbieren können ⁴²⁾, kann der Zusammenhang von Absorptionsspektrum und Photoantwortverhalten untersucht werden. Weiter stehen Derivate zur Verfügung, deren Substituenten durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen vom Diacetylen-Chromophor getrennt sind, die aber im Bereich des Nahen-UV zur Absorption fähig sind. Daneben, wie schon angeführt, stehen Monomere zur Verfügung, deren Substituenten mit dem Diacetylen Chromophor direkt konjugiert sind und deren Absorption an der Grenze zum sichtbaren Licht liegt. Beim Vergleich der Photoantwort-Spektren dieser Derivate sollte eine detailliertere Aussage über den Ort der Anregung im Monomeren möglich sein.

Aus den bisher bekannten Strukturdaten des BPG ^{35,36, 39,40)} geht hervor, daß von den zwei denkbaren Strukturen der Polymerkette nur das Polymere mit der in Abb. 6b dargestellten Symmetrie gebildet wird.

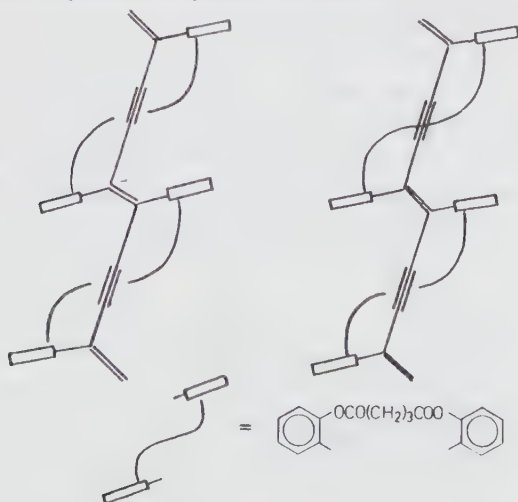
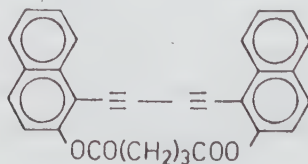


Abb. 6a,b Mögliche Isomere des polymeren BPG

Bei einer systematischen Suche nach weiteren Modifikationen des monomeren BPG sollte eventuell ein Polymeres mit der in Abb. 6a gezeigten Symmetrie erhalten werden können. Auch die Frage nach der Polymerisierbarkeit durch thermische Energie und der Reaktivität bei Einwirkung von γ -Strahlung war noch unbeantwortet.

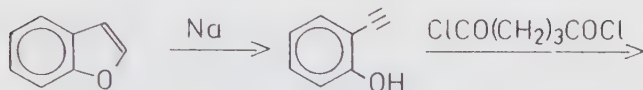
Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen am BPG ^{35,36,39,40}) berechtigen zu der Annahme, daß durch Verlängerung des konjugationsfähigen Systems die Wellenlänge, bei der Polymerisation noch möglich ist, weiter in den Bereich des sichtbaren Lichts verschoben werden kann. Wenn dies ohne zu große Änderung an der Gestalt des BPG gelingt, ist weiter zu hoffen, daß das Monomere in einer dem BPG isomorphen Struktur kristallisiert. Das würde die Möglichkeit bieten, die Abhängigkeit der Reaktivität vom Substituenten untersuchen zu können, ohne den komplizierten Zusammenhang zwischen Reaktivität und Packung berücksichtigen zu müssen.

Als Molekül, bei dem sich gegenüber dem BPG nur ein Gitterparameter ändern, die Symmetrieelemente aber gleichbleiben sollten, wurde zunächst einmal der cyclische Ester der Glutarsäure mit dem 2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'-naphthyl)-diacetylen (19) in Betracht gezogen.

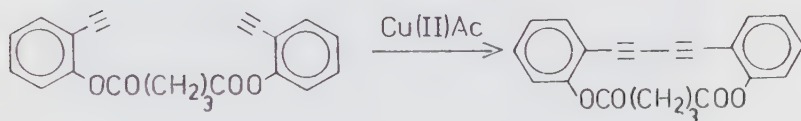


(19)

Die Synthese sollte analog der Synthese des BPG ⁴¹⁾ möglich sein.



(ii)



Aufgrund der Länge des konjugationsfähigen Systems kann erwartet werden, daß das Naphthalinderivat 19 gelb gefärbt ist, seine Absorption also bereits im Bereich des sichtbaren Lichts liegt. Die Suche nach weiteren Diacetylderivaten, deren Monomerabsorption in diesem Spektralbereich liegt und die gleichzeitig Reaktivität im festen Zustand zeigen, scheint auch anhand der Ergebnisse geboten, die am 3.3'-(N.N'-Diacetyl-)diaminodiphenyldiacetylen (DADD) gewonnen wurden ^{9,38}). An diesem System wurde Polymerisation bei Wellenlängen bis zu $\lambda = 360 \text{ nm}$ festgestellt.

Die Untersuchungen an 19 könnten als Modellfall für weitere Derivate dienen, deren Absorptionsverhalten Farbstoffen ähnelt.

3. AKTIONSSPEKTREN VON DIACETYLENEN

3.1. Allgemeine Bemerkungen zu Aktionsspektren

Als Aktionsspektrum bezeichnet man die Wellenlängenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Es liefert eine Information über die Photoantwort des Systems. Der Einfluß verschiedener Seitengruppen auf die Reaktivität im festen Zustand kann damit einfach charakterisiert werden.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz (1) ist im strengen Sinn ein Grenzesetz für verdünnte Lösungen, weil der molare Extinktionskoeffizient ϵ nur dann konzentrationsunabhängig sein kann, wenn die absorbierenden Moleküle nicht durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst werden können.

$$(1) \quad OD = E = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Im Fall der homogenen topochemischen Polymerisation kann die Gültigkeit dieses Gesetzes angenommen werden, weil zu Anfang der Polymerisation eine verdünnte Lösung des Polymeren-(die absorbierenden Molekel) - im Monomeren - (dem Lösungsmittel) - im festen Zustand ²⁷⁾ vorliegt. Unter den Versuchsbedingungen bleibt d (Dicke des Kristalls) konstant. Die Voraussetzung, daß ϵ näherungsweise konstant ist, sollte erfüllt sein, solange angenommen werden kann, daß wachsende Ketten durch Monomeres voneinander getrennt sind. Bei verschiedenen Einstrahlzeiten ändert sich dann nur die Konzentration des Polymeren c_p . Die Verteilung des Polymeren in Richtung des einfallenden Lichtstrahls ist nicht einheitlich, sondern c_p nimmt mit zunehmender Eindringtiefe des Lichtes in den Kristall ab ⁴³⁾. Da bei Durchstrahlung

des Kristalls die Gesamtkonzentration des Polymeren gemessen wird, wirkt sich das auf die Messung nicht aus. Es ist sichergestellt, daß die Polymerisation im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht über den Rand des Meßfeldes hinausläuft (Abb. 7).

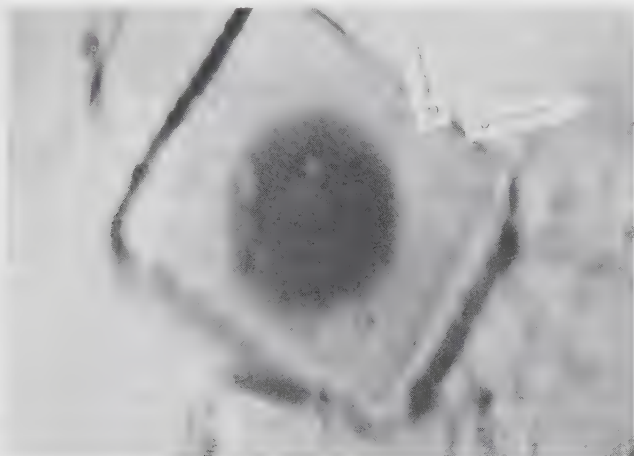


Abb. 7 Abbildung des Meßfeldes auf den Kristall. Die Richtung der b,c-Achsen sind im Bild eingezeichnet. Die a-Achse bildet mit der c-Achse einen Winkel von 110° und zeigt aus der Papierebene hinaus. 1 cm = 400 μ

Ein Aktionsspektrum wird wie folgt gewonnen. Der Monomerkristall eines Diacetylenderivates wird mit monochromatischem Licht im Spektralbereich der Monomerabsorption bestrahlt. Die Änderung der optischen Dichte (OD) wird bei der Wellenlänge der maximalen Absorption der Polymerkette verfolgt und gegen die Zeit in einem Diagramm

aufgetragen. Bei dieser Meßwellenlänge ist keine Monomerabsorption zu beobachten⁴⁰⁾. Abb. 8 zeigt den Kurvenverlauf der $OD - t$ (Zeit) Kurven bei unterschiedlichen Intensitäten. Diese sind durch Graufilter hergestellt. Die Intensitätsminderung ist durch die Angabe der OD der Filter charakterisiert (durch F_x).

Bei hohen Intensitäten verläuft die Kurve für F_0 (Abb. 8) nicht linear. Das wird dadurch gedeutet, daß der Absorptionskoeffizient der Polymeren im Bereich der Einstrahlwellenlänge wesentlich größer oder vergleichbar mit dem des Monomeren ist⁴³⁾. Daraus folgt, daß sich mit zunehmender Konzentration des Polymeren ein Filter aufbaut, der die Intensität des eingestrahlten Lichtes abschwächt. Am Hexadiindiolbistoluolsulfonat (PT) ist gezeigt worden, daß durch Bestrahlung bei unterschiedlichen Intensitäten eine Kurvenschar erhalten wird, die bei entsprechender Normierung eine Master-Kurve ergeben⁴³⁾. Wie man der Abb. 8 entnehmen kann, gelingt es durch den Einsatz von Graufiltern, die Kurve bis zu hohen Zeiten soweit abzuflachen, daß die Abweichung vom linearen Verlauf gering ist. Damit ist gezeigt, daß der Anfangsbereich der Kurve F_0 linear ist.

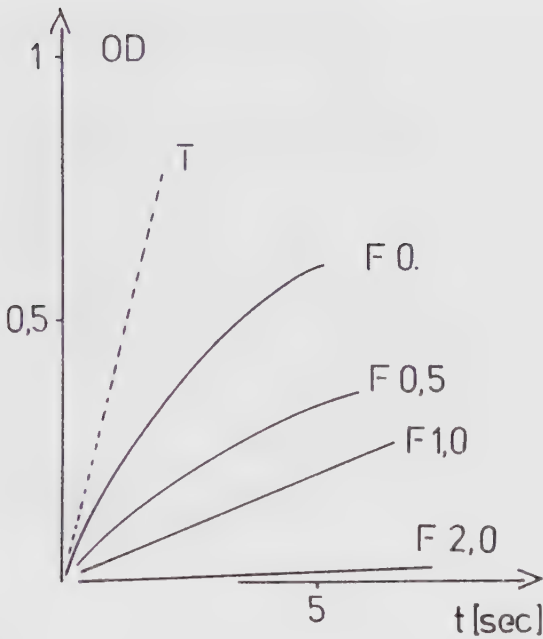


Abb. 8 Zusammenhang zwischen OD und Zeit bei unterschiedlichen Einstrahlintensitäten (F_x).

T = Tangente der Kurve F_0 im Punkt (0/0)

Ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Anfangsanstieg der Kurve, die sich aus dem Zusammenhang der OD mit der Zeit t ergibt. Die Auswertung der Kurve F_0 (Abb. 8) erfolgt nach:

$$(2) \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \lg I_0 / I_t}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta OD}{\Delta t} = R \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

R ist die Anfangssteigung der Kurve im Punkt $t = 0$ und damit die Steigung der Tangente der Kurve im Punkt $t = 0$.

Die erhaltenen Werte für R sind der Konzentration direkt proportional, wenn wir den Anfangsbereich der Kurve als linear betrachten. Daß diese Bedingung im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt ist, zeigt die Kurve $F_{1.0}$ (Abb. 8). Die Korrektur von $F_{1.0}$ mit dem Filterfaktor liefert aber genau die Tangente von F_0 bei $t = 0$ (Abb. 9). Da die Daten der Graufilter als Optische Dichte (F_{OD}) angegeben sind, errechnet sich der Filterfaktor (f_F) nach:

$$(3) \quad f_F = 10^{(F_{OD})} = I_0/I_F$$

Dabei ist I_0 die Intensität ohne und I_F die Intensität mit Graufilter.

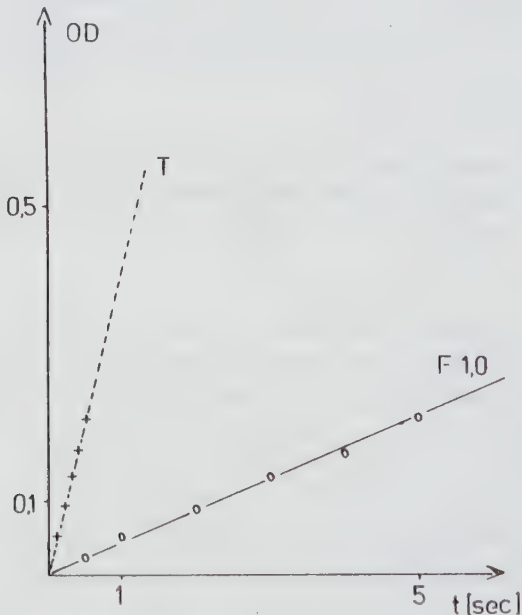


Abb. 9 Werte der Kurve $F_{1.0}$ (o) korrigiert mit dem Filterfaktor (+). T = Tangente der Kurve F_0 aus Abb. 8 im Punkt (0/0)

Dadurch ist gezeigt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit eine lineare Funktion der Intensität ist. Für schwierig auszuwertende OD/t-Kurven ergibt sich eine Auswertungsmöglichkeit durch Schwächung der Einstrahlintensität und Umrechnung des Anstiegs der so erhaltenen linearisierten Kurve.

Aktionsspektren werden nun in der Weise erhalten, daß man diese Meßreihen bei unterschiedlichen Einstrahlwellenlängen wiederholt und die jeweiligen Anfangsanstiege ermittelt. Diese werden gegen die Wellenlänge aufgetragen. Da die Lampenintensität eine Funktion der Wellenlänge ist, erhält man zunächst nur ein verzerrtes Spektrum. Wie oben auch gezeigt ist, ist eine Normierung auf eine Intensität nach (3) erlaubt:

$$(4) \quad I_{01}/I_{02} = f_L$$

Dabei ist I_{01} (I_{02}) die Intensität bei der Wellenlänge λ_1 (λ_2). Mit dem Faktor f_L werden die Werte von R multipliziert und so das Aktionsspektrum entzerrt. Im folgenden werden auf diese Weise gewonnene Spektren von Diacetylen-derivaten diskutiert.

3.2. Diacetylene mit aliphatischen Seitengruppen

Es wurden Aktionsspektren von Octacosadiin-13.15 (I), von Triacontadiin-14.16 (II) und von Heptadecadiin-2.4-ol(1) (III) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 10,11,12 dargestellt ⁴⁴⁾.

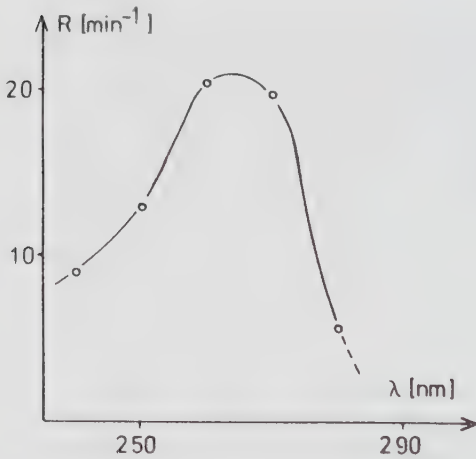


Abb. 10

Aktionsspektrum von I

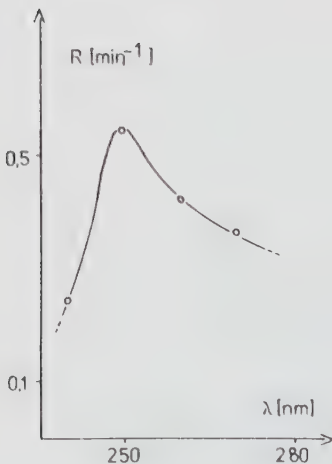


Abb. 11

Aktionsspektrum von II

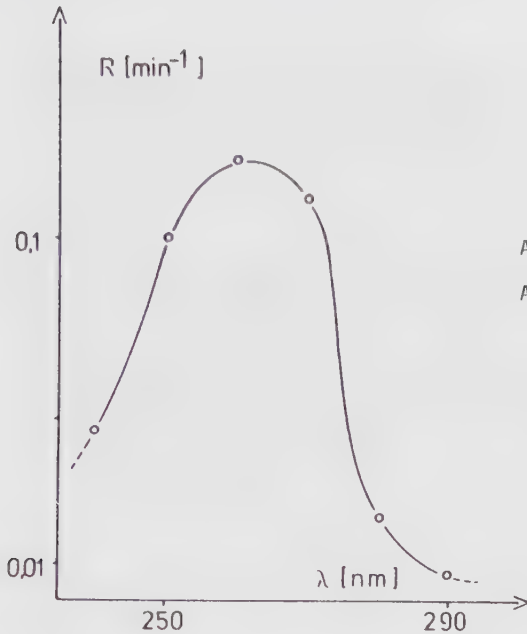


Abb. 12

Aktionsspektrum von III

Octacosadiin hat ein Maximum bei $\lambda = 250$ nm, Triacotadiin bei $\lambda = 265$ nm und Heptadecadiinol ebenfalls bei $\lambda = 265$ nm ³⁷⁾. Die Spektren zeigen keine Struktur. In bezug auf die Beträge von R ist anzumerken, daß diese Aktionspektren auf eine Lampenintensität I_0 bei $\lambda = 240$ nm normiert sind. Die Intensität der verwendeten Lampe ist bei dieser Wellenlänge um den Faktor $f_L = 10^{-2}$ niedriger als die Lampenintensität bei $\lambda = 300$ nm.

Da die Moleküle über keine geeigneten Gruppen verfügen, die in diesem Bereich zur Absorption fähig sind ⁴²⁾, ist ein Zusammenhang mit der Lage des Aktionsspektrums und dem Absorptionsverhalten des Diacetylen-Chromophors gegeben.

Eine OH-Gruppe an einem dem Diacetylen-Chromophor benachbarten C-Atom übt auf die Lage des Spektrums keinen merklichen Einfluß aus. Die Möglichkeit eines induktiven Effektes zeigt sich hier nicht ^{45,46)}.

An den beträchtlichen Unterschieden in den Werten von R zwischen I und II bei fast gleicher Molekülstruktur ist der Einfluß der Kettenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu sehen. Die beiden Monomeren liegen hier in ihrer reaktiven Modifikation vor. Zusätzlich wirkt sich das unterschiedliche Packungsverhalten von I und II aus ¹⁰⁴⁾. Der Effekt wird anscheinend noch verstärkt durch die unterschiedliche Präparation der Proben: Das Aktionsspektrum von I wurde an Einkristallen gemessen, während das Aktionsspektrum von II an einer schmelzkristallisierten Probe erhalten wurde.

Der Einfluß unterschiedlicher Modifikationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann man an I zeigen. Kristallisiert man I aus der Schmelze bei 35°C aus und zeichnet das Aktionsspektrum auf, so erhält man im Maximum einen Wert für R von 0.18 min^{-1} bei $\lambda = 255 \text{ nm}$. Die Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen von I liegt bei 14-15°C ¹⁰⁴⁾.

3.3. Aktionsspektren von Diacetylenen, die zum Diacetylen-Chromophor eine weitere chromophore Gruppe tragen

Die bisher untersuchten Systeme, meist Derivate des Hexadiindiols^{17,43,48)}, sind in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 280$ bis $\lambda = 320$ nm vermessen worden. Die Untersuchungen über das DADD³⁸⁾ sind mit den hier aufgeführten Ergebnissen im Zusammenhang zu sehen.

Die Aktionsspektren der Monomeren des 2.4-Hexadiin-1.6-diol-bis(phenylurethan) (HDDU)^{37,44)} und des BPG sind in Abb. 13 und Abb. 14 dargestellt.

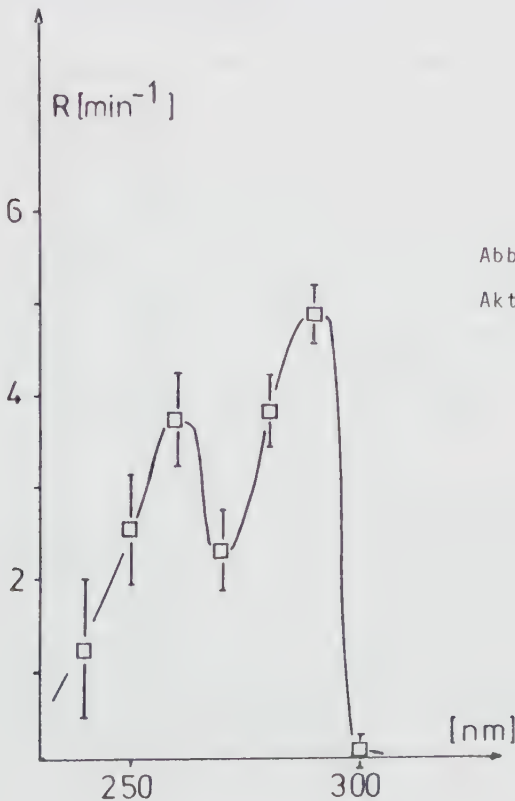


Abb. 13

Aktionsspektrum des HDDU

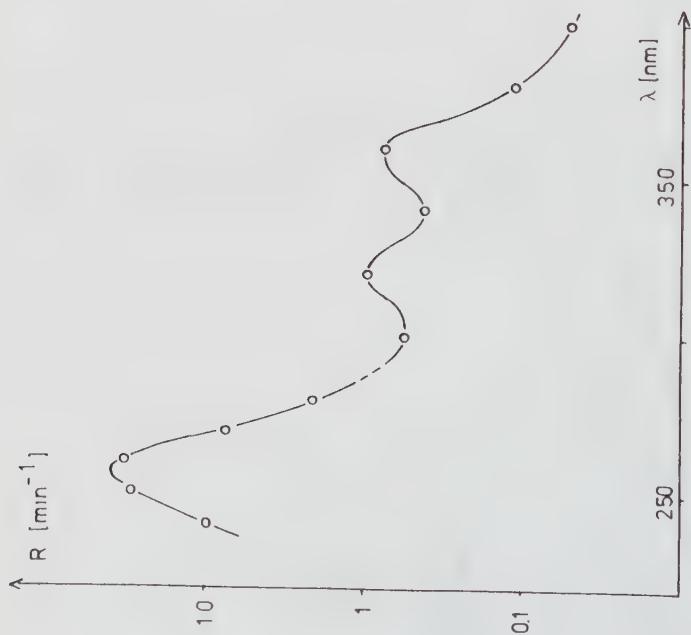


Abb. 14a Aktionspektrum des BPG normiert auf $\lambda = 300 \text{ nm}$

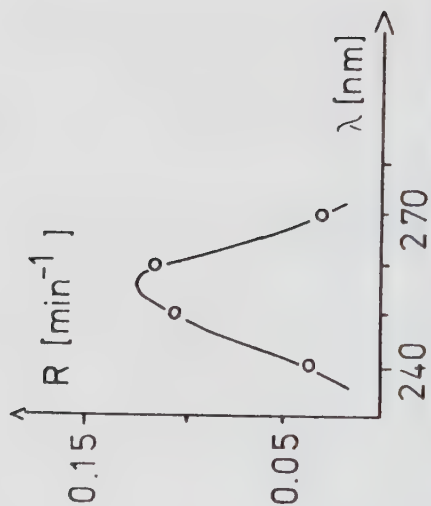


Abb. 14b Kurzwelliger Teil des Aktionspektrums des BPG normiert auf $\lambda = 240 \text{ nm}$

Das Aktionsspektrum des HDDU zeigt zwei in der Höhe gleichwertige Maxima bei λ 260 nm und bei λ = 290 nm. Sowohl die Lge des zweiten Maximums als auch die Höhe entsprechen in etwa den aus der Literatur bekannten Werten ¹⁷⁾. Ein Vergleich der Beträge von R zeigt, daß R in diesen Messungen um den Faktor 2 kleiner ist. Hierfür können die unterschiedlichen Meßbedingungen in bezug auf die Kristallitdicke und Güte der Probe verantwortlich gemacht werden.

Die in Abb. 13 eingetragene Fehlerbreite resultiert aus fünf verschiedenen Messungen. Man kann dem Diagramm entnehmen, daß die Messungen beim Übergang zu kürzeren Wellenlängen ungenauer werden. Jedoch wird die Gestalt des Spektrums reproduzierbar widergegeben. Die Übereinstimmung in den Beträgen von R ist als sehr gut anzusehen. Sie kann auf die relativ hohen Werte von R zurückgeführt werden. Bei Diacetylderivaten mit niedrigem Wert von R sind die Einflüsse aus den Meßbedingungen sehr viel größer.

Das Aktionsspektrum des BPG (Abb. 14) zeigt ein Hauptmaximum bei λ = 255 nm und zwei Nebenmaxima bei λ = 320 nm und λ = 360 nm. Die Nebenmaxima sind um den Faktor 10^{-2} kleiner als das Hauptmaximum. Beim Vergleich mit anderen Spektren, die auf λ = 240 nm normiert sind, müssen die Werte von R mit einem Faktor von 10^{-2} multipliziert werden. Entsprechendes gilt auch für das Spektrum des DADD ³⁸⁾.

Die elegantere Methode, die Normierung auf λ = 240 nm durch Schwächung der Lampenintensität mittels Graufilter experimentell durchzuführen, ist beim BPG nicht möglich. Die Differenzen der Intensitäten und damit die Zunahme des OD in vernünftigen Meßzeiten wären zu gering und lägen innerhalb der Fehlergrenze des Meßgeräts, da der Anstieg bei $t \rightarrow 0$ der OD/t-Kurve ca. 10^{-3} bis 10^{-4} min^{-1} betragen würde.

Die beim BPG und DADD beobachteten Unterschiede zwischen Haupt- und Nebenmaximum werden auch beim Hexadiindiol-bis-p-toluolsulfonat (PT)⁴³⁾ beobachtet. Im Aktionsspektrum sehen wir jedoch zwei in der Höhe fast gleiche Maxima. Das bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Wellenlängen $\lambda = 260 \text{ nm}$ und $\lambda = 290 \text{ nm}$ nahezu gleich sind. Als Erklärung für das Verhalten des HDDU kann angenommen werden, daß bei Anregung der Seitengruppen die Energie fast ausschließlich auf den Diacetylen-Chromophor übergeht, während bei den anderen Derivaten die Möglichkeit der Desaktivierung über Mechanismen, die hier nicht diskutiert werden können, sehr viel größer zu sein scheint.

Neben der Wahrscheinlichkeit des Überganges der Energie aus den Seitengruppen auf den Diacetylen-Chromophor müssen die Kristallstruktur und Kristallorientierung unter den Meßbedingungen diskutiert werden, weil diese Bedingungen die Absorptionsfähigkeit der chromophoren Gruppen beeinflussen. Dabei kommt es darauf an, welchen Winkel der Diacetylen-Chromophor oder die Ringebene der entsprechenden Substituenten mit der Ebene der bestrahlten Kristallfläche einschließt. Damit ist auch der Winkel zwischen den chromophoren Gruppen und der Richtung des einfallenden Lichtes festgelegt. Das ist deshalb wichtig, weil z. B. die Übergangsmomente im aromatischen System für den π - π^* -Übergang in der Ringebene liegen^{49,50)} und die Anregung um vieles intensiver ist, wenn die Schwingungsrichtung des Lichts parallel zur Ringebene ist⁴²⁾. Dieser Sachverhalt ist aus den bekannten Daten für das HDDU nicht zu klären. Aus den Daten für BPG⁴⁰⁾ geht hervor, daß die Moleküllängsachse mit der Ebene der bestrahlten Kristallfläche einen Winkel von ca. 70° bildet. Das würde bedeuten, daß die Ringebene des benzolischen Systems mit dem Ausbreitungsvektor des Lichts einen Winkel von

ca. 20^0 bildet. Eine weitere Diskussion wird jedoch dadurch erheblich erschwert, daß der Lichtstrahl beim Eindringen in den Kristall, sofern er optisch anisotrop und der Lichtstrahl nicht parallel zu einer optischen Achse ist ⁴⁷⁾, in zwei zueinander senkrecht polarisierte Strahlen aufgespalten wird.

3.4. Diskussion der Ergebnisse

Aus dem Vergleich der Aktionsspektren bezüglich der Lage der Maxima von Octacosadiin, Triakontadiin und Heptadecadiinol mit den Spektren von BPG, DADD und HDDU ergibt sich, daß die Maxima im Bereich von $\lambda = 250$ nm bis $\lambda = 260$ nm aus der Anregung des Diacetylen-Chromophors herrühren. Dafür sprechen auch die hohen Werte von R.

Die Maxima bei den längeren Wellenlängen sollten dann aus den Anregungen der Substituenten herrühren. Die um 2 Zehnerpotenzen langsamere Reaktionsgeschwindigkeit steht mit der Vorstellung in Einklang, daß nur ein Teil der absorbierten Energie an das Diacetylen-Chromophor weitergegeben wird.

Besonders beim BPG und beim DADD erscheint diese Erklärung wahrscheinlich, wenn man die Spektren dieser Substanzen in Lösung zur Interpretation der Aktionsspektren heranzieht ^{38,41)}. Beim Vergleich der Spektren sollte man eine Rotverschiebung beim Übergang von der Lösung zum festen Zustand berücksichtigen. Interessant erscheint die Tatsache, daß trotz des Verlustes der Feinstruktur bei den Absorptionsspektren im festen Zustand (Abb. 15) das Aktionsspektrum eine Feinstruktur zeigt.

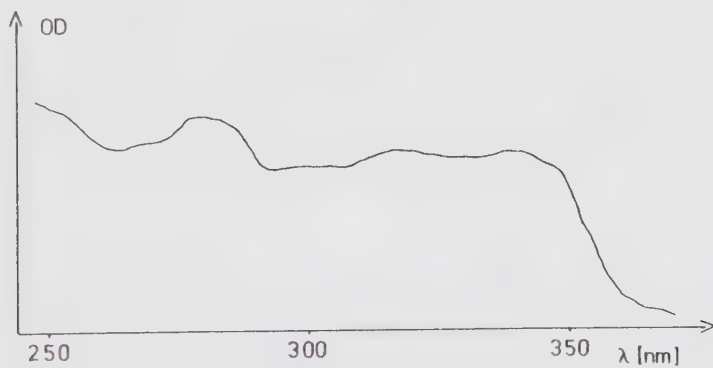


Abb. 15 Festkörperspektrum von Monomeren BPG
bei 4.2°K

4. INAKTIVE MODIFIKATION DES BPG

4.1. Herstellung der inaktiven Modifikation

Die inaktive Modifikation des BPG kann auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Allgemein wird BPG auskristallisiert, indem man das Lösungsmittel verdampfen läßt. Wird Äthanol benutzt, erhält man durch langsames Eindunsten (typisch sind 2 Wochen) die aktive Modifikation (M1). Diese kann auch durch langsames Abkühlen einer Lösung von BPG in Äthylacetat hergestellt werden ³⁵⁾.

Die inaktive Modifikation (M2) kann nun durch Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels hergestellt werden. Das kann dadurch geschehen, daß man ein Lösungsmittel mit einem niedrigeren Siedepunkt als Äthanol wählt oder indem man ein Gefäß wählt, das eine schnelle Verflüchtigung des Lösungsmittels zuläßt. M2 läßt sich auf diese Weise auch aus Äthylacetat gewinnen, nicht aber aus Äthanol. Als andere Lösungsmittel bzw. -Gemische wurden benutzt: Aceton, Aceton/Petroläther. Die Abdampfgeschwindigkeiten betrugen in der Regel ca. 30 ml pro Tag.

Aus Äthylacetat kann sowohl die Modifikation M1 als auch die Modifikation M2 gleichzeitig erhalten werden, wenn die Verdampfung von ca. 50 ml Lösungsmittel innerhalb 3 Tagen beendet ist. Das läßt den Schluß zu, daß die Herstellung der Modifikationen im wesentlichen von der Abdampfgeschwindigkeit abhängt. Das erscheint auch deshalb wahrscheinlich, weil die Packungen ähnlich sind, wie im folgenden gezeigt wird.

Während BPG in der Modifikation M1 in Doppelprismen kristallisiert, bildet es in der Modifikation M2 Nadeln. Ein solcher Einkristall, der aus Äthylacetat kristallisiert war, wurde zur Röntgenstrukturanalyse verwendet.

4.2. Röntgenstrukturanalyse der inaktiven Modifikation (M2) des BPG

Die vorläufigen Gitterparameter wurden mit Filmmethoden (Weissenberg-, Buerger-Aufnahmen) bestimmt. Ein besonderes Problem stellte die genaue Bestimmung der Raumgruppe dar. Aus den Filmdaten wurde zunächst eine orthorhombische Elementarzelle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ ermittelt mit einer starken Pseudosymmetrie einer n-Gleitspiegelebene in der a-c-Ebene. Diese Annahme stellte sich als falsch heraus, wie weiter unten bei der Beschreibung der Strukturbestimmung gezeigt werden soll.

Zur Bestimmung der Intensitäten wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.8 \times 0.2 \times 0.2$ mm verwendet. Die Intensitäten wurden auf einem automatischen Nonius-Vierkreis Diffraktometer mit monochromatisierter Molybdän-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) bestimmt.

In einem ersten Versuch wurde orthorhombische Symmetrie angenommen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden bestimmt⁵³⁾. Es wurden Atomlagen mit perfekter Geometrie gefunden. Beim Versuch der Verfeinerung stellte sich aber heraus, daß sich die Struktur in der orthorhombischen Zelle trotz des offensichtlich richtigen Molekülmodells nicht unter einem R-Wert von 20 % verfeinern ließ. Dieser Umstand wies auf eine falsche Bestimmung der Raumgruppe hin. Deshalb wurden die Dimensionen der Elementarzelle noch einmal kritisch überprüft und eine kleine Abweichung eines Winkels von 90° festgestellt. Die wirkliche Raumgruppe des inaktiven BPG (M2) ist also monoklin, $P2_1/n$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1: Kristallographische Daten vom BPG(M2)

a	21.68	(2)	Å
b	13.83	(1)	Å
c	5.420	(2)	Å
β	90.17	(5)	°
D_x	1.35		g/cm ³
Z	4		
systematische Auslöschungen			
0k0	k ungerade		
h0l	h + l ungerade		
P2 ₁ /n			

Es wurden 4586 unabhängige, nicht systematisch ausgelöschte Reflexe im Bereich $\lambda < 30^\circ$ vermessen. Davon hatten 2982 Reflexe Intensitäten, die größer waren als der Untergrund ⁺⁾ . Die Struktur in der monoklinen Symmetrie wurde wiederum mit direkten Methoden gelöst und ließ sich ohne Probleme verfeinern. Die Verfeinerung wurde in einem Least-Squares-Verfahren durchgeführt, wobei die Größe $\epsilon(F_o - F_c)$ minimalsiert wurde. Bei einem R-Wert von 10 % wurde die Lage aller H-Atome in einer Differenzen-Fourier-Synthese bestimmt. Danach wurden alle Atomlagen verfeinert, wobei für die schweren Atome anisotrope Temperaturschwingungen angenommen wurden, während die H-Atome mit einem isotropen Temperaturfaktor von 4.0 Å^2 versehen wurden. Am Ende der Verfeinerung lag der konventionelle R-Wert bei 6.2 %. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Atomformfaktoren für C und O wurden den International Tables for X-Ray Crystallography ⁵⁴⁾ entnommen. Für H wurden die Werte von Stewart et al. ⁵⁵⁾ benutzt. Während der gesamten Verfeinerung wurde Einheitswichtung verwendet. Die endgültigen Atom-Parameter sind in Tab. 2. wiedergegeben.

+) Ich danke Frl. Dipl.-Chem. E. Röttinger, Chem. Inst. der Universität Freiburg, für die Hilfe bei der Bestimmung der Röntgenintensitäten.

Tabelle 2

bedingende Atomparameter $\times 10^4$ für H isotroper Temperaturfaktor in $\text{\AA}^2$). Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert nach $TF = \exp -2^2(U_{11}a_1^2 + \dots + U_{12}a_1a_2 + \dots)$. Die isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome wurden nicht verfeinert. Die Standardabweichungen der letzteren angegeben. Stelle sind in Klammern gesetzt

	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
0	1	443(1)	6687(2)	597(5)	521(17)	496(17)	444(16)	20(14)	44(13)	7(13)
2	1056(2)	6692(2)	1240(6)	527(18)	591(20)	505(18)	-11(15)	-62(14)	-3(15)	-3(15)
3	1471(1)	6192(3)	-227(6)	429(16)	615(20)	644(20)	-2(15)	-2(14)	1(17)	1(17)
4	1273(2)	5716(3)	-2292(7)	484(18)	640(22)	696(22)	53(16)	110(16)	-66(18)	-66(18)
5	657(2)	5703(3)	-2918(6)	530(18)	629(21)	548(18)	-5(16)	43(14)	-120(16)	-120(16)
6	226(1)	6190(2)	-1457(6)	444(16)	531(18)	471(16)	-6(13)	25(12)	-10(14)	-10(14)
7	-208(2)	3004(3)	1412(7)	487(18)	569(20)	679(22)	-17(16)	-30(16)	-160(18)	-160(18)
8	-718(2)	3332(3)	3103(7)	546(20)	767(25)	789(24)	52(18)	-33(17)	-251(20)	-251(20)
9	-1307(2)	7886(4)	1994(8)	595(23)	1291(40)	833(28)	84(25)	-62(20)	-262(28)	-262(28)
10	-1897(2)	8179(3)	3159(7)	621(23)	1054(33)	717(25)	-91(22)	-4(19)	-146(23)	-146(23)
11	-2396(2)	7801(3)	1467(7)	477(18)	784(25)	590(21)	-99(17)	64(16)	-52(19)	-52(19)
12	-3022(1)	6446(2)	633(6)	479(16)	536(18)	472(17)	29(14)	-26(13)	95(14)	95(14)
13	-3643(2)	6409(3)	1257(6)	525(16)	586(20)	552(18)	36(14)	31(15)	75(16)	75(16)
14	-4042(1)	5893(3)	-220(7)	438(16)	570(19)	689(21)	9(15)	33(15)	142(17)	142(17)
15	-3833(2)	5411(3)	-2260(7)	513(19)	633(21)	713(23)	-75(16)	-104(16)	49(18)	49(18)
16	-3211(2)	5442(3)	-2375(6)	579(20)	643(21)	608(21)	21(17)	-2(16)	-45(17)	-45(17)
17	-2798(1)	5963(2)	-1421(6)	424(15)	541(18)	523(17)	46(14)	0(13)	73(14)	73(14)
18	-2151(2)	6001(2)	-1955(6)	512(18)	577(19)	569(19)	50(15)	6(14)	13(16)	13(16)
19	-1664(2)	6041(2)	-2195(6)	539(19)	559(19)	519(18)	56(15)	-7(14)	-83(15)	-83(15)
20	-969(2)	6098(2)	-2204(6)	510(18)	547(19)	509(17)	36(15)	24(13)	-94(14)	-94(14)
21	-422(2)	6145(2)	-1960(6)	507(18)	572(19)	513(18)	37(13)	31(13)	-101(15)	-101(15)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
0	1	19(1)	7137(2)	2161(4)	591(13)	604(15)	502(12)	41(11)	61(10)
	2	33(1)	3418(2)	-384(6)	778(17)	650(17)	953(20)	99(14)	175(15)
	3	-2575(1)	8192(2)	-323(5)	778(17)	763(18)	751(17)	-160(14)	-85(14)
	4	-2314(1)	6113(2)	2224(4)	527(12)	743(16)	439(12)	-45(11)	43(11)
H	1	1202(15)	7052(24)	2668(61)	4.0*				
	2	1371(16)	6163(24)	314(59)					
	3	1535(15)	5336(25)	-3133(61)					
	4	513(15)	5336(25)	-4363(62)					
	5	-512(14)	3039(23)	492(56)					
	6	-680(14)	9085(23)	3125(60)					
	7	-1297(14)	3155(73)	93(56)					
	8	-1294(14)	7046(23)	2312(56)					
	9	-1920(14)	7843(23)	4947(56)					
	10	-1836(14)	9048(23)	3180(56)					
	11	-3765(14)	6747(23)	3621(56)					
	12	-4436(14)	5830(23)	567(59)					
	13	-4136(14)	5045(23)	-3323(57)					
	14	-3060(14)	5039(23)	4250(57)					

Die Projektion der Struktur auf die a-b-Ebene ist in Abb. 16 wiedergegeben. Die Struktur besteht aus dicht gepackten unendlichen Schichten entlang der a-b-Ebene. Die vollständig fehlende Reaktivität im festen Zustand kann einfach durch die Packung erklärt werden. Die Diingruppen liegen hier mit einem Winkel von fast genau 90° entlang der c-Achse gepackt vor. Für reaktive Modifikationen werden dagegen ein Stapelabstand d_1 von etwa $5 \text{ \AA}$ und ein Winkel ρ der Diingruppe zur Stapelachse von etwa 45° gefordert (18,39). Für die reaktive Modifikation M1 wurden aus Röntgenstrukturdaten die Werte $d_1 = 4.93 \text{ \AA}$ und $\rho_1 = 46^\circ$ ermittelt (35,39,40). Die beobachteten Bindungslängen und Winkel sind der Abb. 17 zu entnehmen. Eine stereoskopische Projektion der Struktur ist in Abb. 18 dargestellt. Zum Vergleich ist die Packung der Modifikation M1 des Monomeren in Abb. 19 wiedergegeben (39,40).

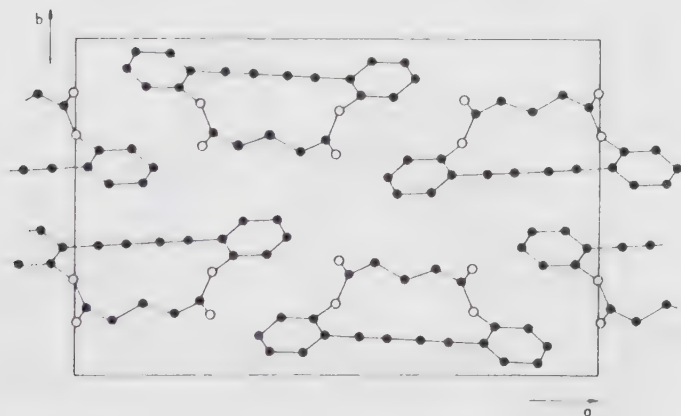


Abb. 16 Projektion der Struktur von BPG-M2 auf die a-b-Ebene

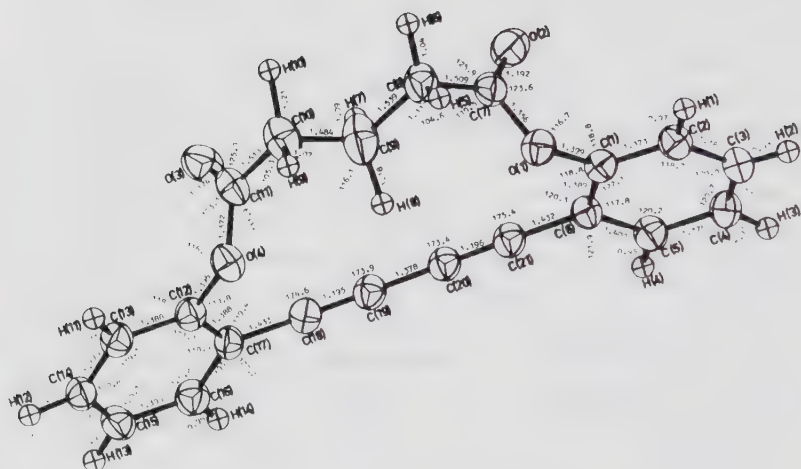


Abb. 17a Bindungslängen und Winkel von BPG-M2

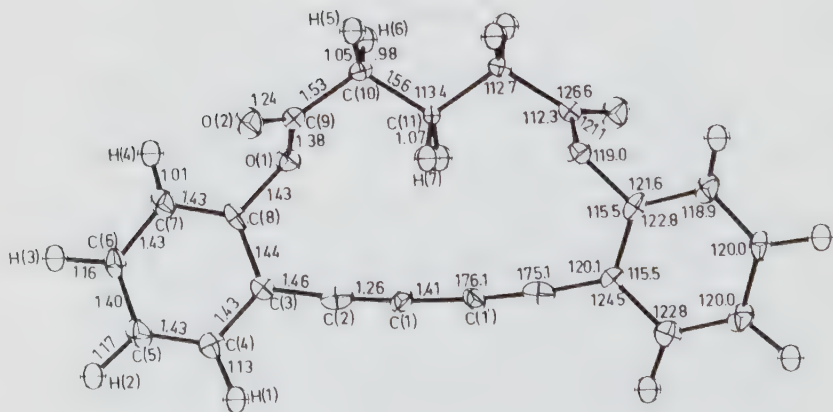


Abb. 17b Bindungslängen und Winkel von BPG-M1

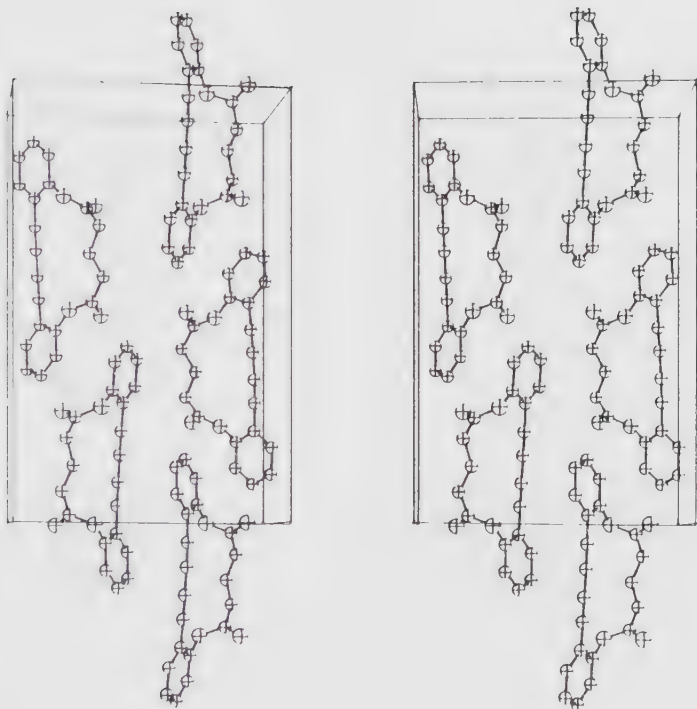


Abb. 18 Stereoskopische Projektion von BPG-M2

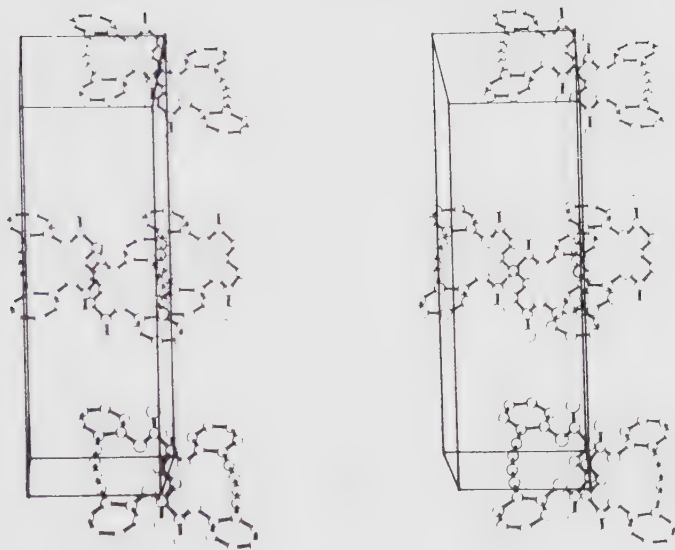


Abb. 19 Stereoskopische Projektion von BPG-M1

4.3. Vergleich der Modifikationen M1 und M2 des BPG

Im Kristall der Modifikation M2 des BPG bilden die Moleküle unendliche Schichten t_1 (2_1) in der a-b-Ebene ⁵⁷⁾. Die Glutarsäuregruppen der Moleküle in dieser Schicht zeigen in jeweils verschiedene Richtungen. Die nächste Schicht geht durch einfache Translation aus der darunterliegenden hervor. Betrachten wir einen Molekülstapel, so sind die Glutarsäuregruppen nicht wie in der Modifikation M1 alternierend entlang der Stapelachse angeordnet, sondern sie liegen entlang der Stapelachse auf der gleichen Seite. Unter der Annahme, Polymerisation in M2 wäre möglich, würde für das Polymere BPG die in Abb. 6a gezeigte Struktur erhalten werden.

Die Modifikation M1 ^{39,40)} zeigt infolge der Konfiguration der mittleren CH_2 -Gruppe des Glutarsäureesters eine leichte Biegung der Diinnguppe (Abb. 17b), was auf ein gespanntes Ringsystem hindeutet (über gebogene Diinnguppen ist bereits berichtet ⁵⁶⁾). Die Modifikation M2 zeigt eine etwas andere Anordnung der CH_2 -Gruppen des Glutarsäureesters, so daß die beiden Hälften des Moleküls nicht mehr symmetrisch zueinander sind, und eine leichte Verdrehung der Ringebenen der Benzolkerne gegeneinander. Die Diacetylengruppe ist aus der Ebene, die durch das Molekül aufgespannt wird, herausgebogen (Abb. 17a).

Beim Vergleich der Bindungslängen besonders der Diacetylengruppe aber auch des benzolischen Systems sind erhebliche Abweichungen zwischen den Molekülen in M1 und M2 festzustellen. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

Aus der Herstellung der beiden Modifikationen geht hervor, daß der Energieunterschied zwischen beiden Gittertypen nur gering sein kann. Die Kristallisation erfolgt bei der gleichen Temperatur und/oder bei einem Wechsel zu einem Lösungsmittel, das etwas weniger polar ist als Äthanol.

5. DARSTELLUNG VON DIACETYLENEN

5.1. Darstellung von 2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'-naphthyl)-diacetylenlglutarsäurediester

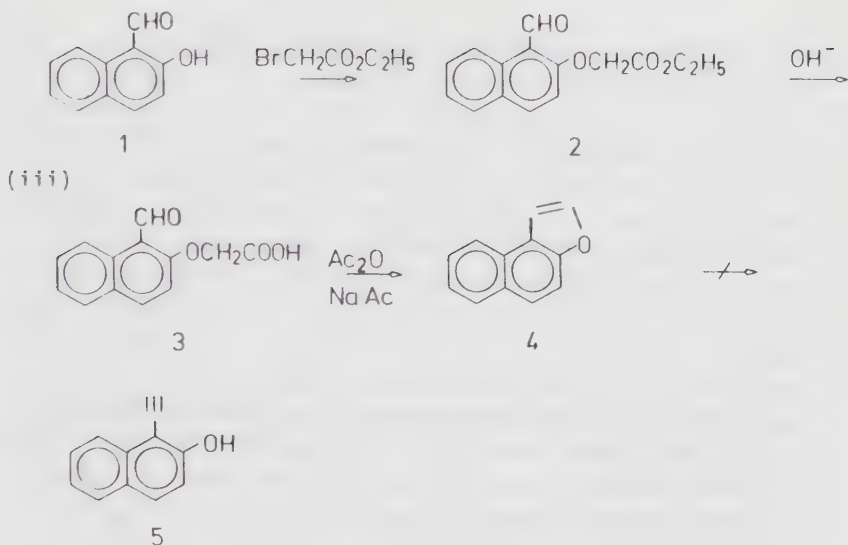
5.1.1. Direkter Syntheseversuch über die Spaltung des Naphthofurans

Bei der Synthese der cyclischen Diacetylen BPG wird der Grundkörper o-Hydroxyäthynylbenzol (25) durch die Spaltung des Benzofurans mit Natrium in Pyridin dargestellt (41,47). Hier wurde nun versucht, diese Synthese auf das entsprechende Naphthalinderivat anzuwenden.

Das Ziel war die Darstellung von 2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'-naphthyl)-diacetylenlglutarsäurediester (19).

Die Synthese beginnt mit der Kondensation von 2-Hydroxynaphthaldehyd (1) mit Bromessigsäureäthylester zum Äther 2 (s. Schema iii). Nach der Hydrolyse der Estergruppe mittels alkoholischer Natronlauge erhält man die freie Säure 3. Diese wird in einer modifizierten Perkin-Reaktion gleichzeitig cyclisiert und zum Naphthofuran 4 decarboxyliert (58). Anschließend wurde versucht, das Furan 4 nach verschiedenen Methoden zum 1-Äthynyl-2-hydroxynaphthalin (5) zu spalten.

Bei Behandlung des Naphthofurans (4) mit elementarem Natrium (41,47) wurde als Reaktionsprodukt ein hochviskoses rotes Öl erhalten, welches sich nicht kristallisieren ließ. Im Infrarotspektrum fehlten die entsprechenden Banden für Dreifachbindungen und für die Acetylen-H-Bindung. Auch im NMR-Spektrum war in der Region von 3.0 bis 4.5 ppm kein entsprechender Peak zu finden (59). Aus dem Dünnschichtchromatogramm war ersichtlich, daß sich kein einheitliches Produkt gebildet hatte.



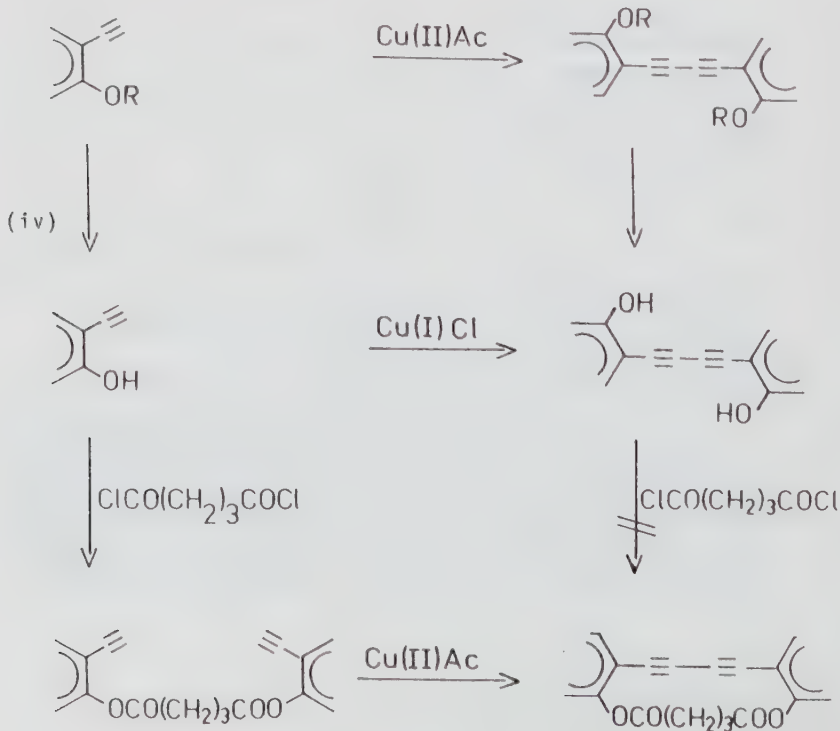
Der Versuch der Spaltung wurde nun unter milderen Bedingungen wiederholt. Als Spaltungsreagenz wurde eine Natriumsuspension in Äther verwendet ⁶⁰⁾. Bei der spektroskopischen Untersuchung des Produktes zeigte sich dasselbe Bild wie oben beschrieben. Auch die Konsistenz des Produktes war ähnlich.

Als dritter Weg wurde versucht, den Furanring 4 mit Hilfe des Dimsylanions zu spalten ^{61,62,63)}. Diese Spaltungsversuche waren bisher nur am Benzolderivat erfolgreich durchgeführt. Die Anwendung dieser Reaktion auf das Furan 4 brachte jedoch nicht das gewünschte Ergebnis.

Wie später noch gezeigt wird, liegt das Scheitern dieser Reaktionen sehr wahrscheinlich daran, daß das Endprodukt 5 unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr stabil ist. Vermutlich tritt eine Oligo- oder Polymerisation ein, wie sie bei einigen Äthyl- oder Propylnaphthalinderivaten beobachtet wird ⁶⁴⁾.

5.1.1.2. Syntheseversuch über eine modifizierte Vilsmeier-Reaktion

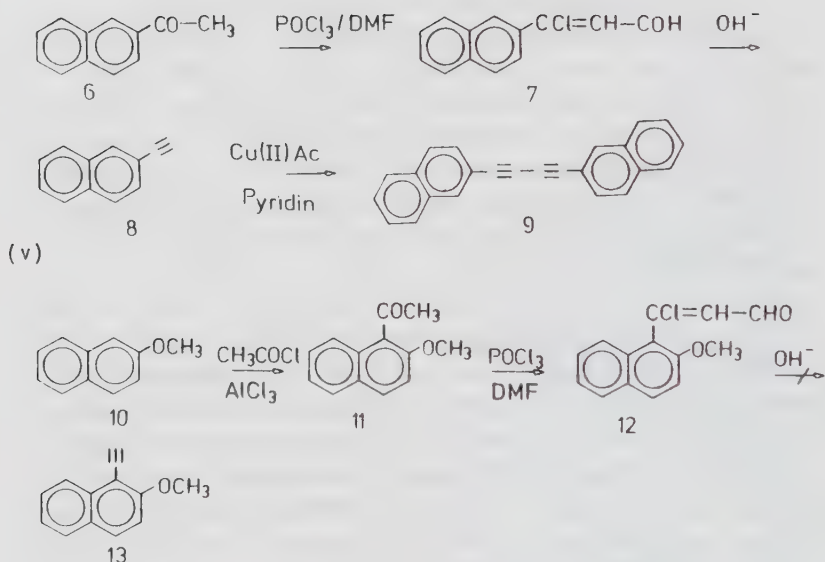
Bei der weiteren Planung der Synthese waren hauptsächlich zwei Schwierigkeiten zu umgehen. Zum einen ist die Anwesenheit der zur Veresterung mit einer Säure notwendigen Hydroxygruppe bei vielen Reaktionen störend oder gibt zu Nebenreaktionen Anlaß, zum anderen, wenn eine Hydroxygruppe im Molekül geschützt vorliegt, muß die Schutzgruppe ohne Zerstörung der Acetylenbindung abspaltbar sein. Dann kann die Hydroxygruppe mit einem Säuredichlorid verestert und anschließend durch die Kupplungsreaktion der Cyclus gebildet werden. Denn eine Umkehrung der Reaktionsfolge - erst Kupplung der Acetylengruppen, dann Abspaltung der Schutzgruppen und Cyclisierung durch eine Veresterungsreaktion führt nicht zum Erfolg (s. Schema iv).



Im Naphthalinderivat sollte deshalb eine relativ inerte Gruppe vorhanden sein, aus der sich anschließend durch einfache Reaktion eine Hydroxygruppe bilden läßt. Bei der Methoxygruppe schienen diese Voraussetzungen gegeben, da sie wenig sperrig ist und die Reaktivität des Aromaten bei Reaktionen am aromatischen System nicht zu sehr herabsetzt ⁶⁶⁾. Auch stehen zur Spaltung dieser Gruppe mehrere, in der organischen Analyse gängige Verfahren zur Verfügung ^{67,68)}.

Unter den Methoden, eine Äthynylgruppe in das Naphthalingerüst einzuführen, erschien eine modifizierte Vilsmeier-Reaktion erfolgversprechend ^{69,70)}. Nach dieser Methode sind einige Äthynylbenzol- und Äthynylnaphthalinderivate hergestellt worden ⁷¹⁾. An Benzolderivaten konnte jedoch gezeigt werden, daß diese Reaktion einem erheblichen Substituenteneinfluß unterliegt ⁷¹⁾. Dennoch wurde dieser Weg versucht, weil Reaktivitätsbetrachtungen nicht ohne weiteres von Benzol- auf Naphthalinderivate übertragen werden können.

In einer Modellreaktion wurde aus 2-Acetylnaphthalin (6) durch Umsetzung mit POCl_3/DMF in DMF der Chlorpropenaldehyd 7 erhalten. Dieser kann mit Natronlauge zu 8 fragmentiert werden. Aus 8 wurde durch Kupplung mit Kupfer (II)-Acetat in Pyridin ⁷²⁾ das 2.2'-Dinaphthalindiacetylen (9) hergestellt (Schema v).



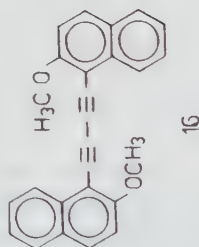
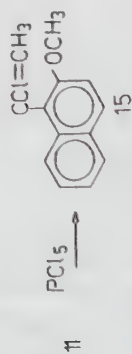
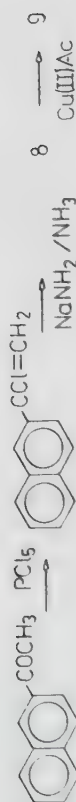
Als Ausgangsverbindung mit einer Methoxygruppe als Substituent wurde Nerolin (10) gewählt. Dieses läßt sich mit AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff zum 1-Acetylderivat (11) umsetzen⁷³⁾. Die Umsetzung von 11 mit dem Vilsmeier-Reagenz liefert das Derivat 12. Dieses läßt sich jedoch nicht zum 1-Äthynylnerolin (13) fragmentieren. Unter den Reaktionsbedingungen wurde das Ausgangsprodukt 12 unverändert zurückerhalten.

5.1.1.3. Synthese von Methoxyäthinylnaphthalin durch Chlorierung und nachfolgender Eliminierung

Der Versuch, durch Chlorierung eines Ketons mit PCl_5 zunächst ein Chlorolefin herzustellen ⁷⁴⁻⁷⁷⁾ und dieses dann durch Eliminierung in ein Acetylderivat überzuführen, sollte weniger durch den Methoxy-Substituenten beeinflusst werden. Nur bei sterisch sehr anspruchsvollen Molekülen führt diese Methode nicht zum Ziel. Die Reaktion bleibt dann auf einer Zwischenstufe stehen oder nimmt einen anderen Verlauf ⁷⁸⁾. Man ist hier aber auch in der Lage, durch Wahl des Lösungsmittels den Gang der Reaktion zu beeinflussen ⁷⁹⁾. Da nach dieser Methode sehr unterschiedliche Derivate dargestellt worden sind ^{74-77,79-81)}, galt es, diese Reaktion auf Substituenteneinflüsse zu testen.

Zunächst wurde wiederum als Modellreaktion durch Chlorierung von 6 mit nachfolgender Eliminierung 8 dargestellt ^{82,83)}. Durch Kupplung wurde daraus 9 erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Keton 6, beträgt über alle Reaktionsstufen ca. 32 %. Die Ausbeute an 9 aus der Synthese über die Vilsmeier-Reaktion, bezogen auf 6, beträgt ca. 17 %.

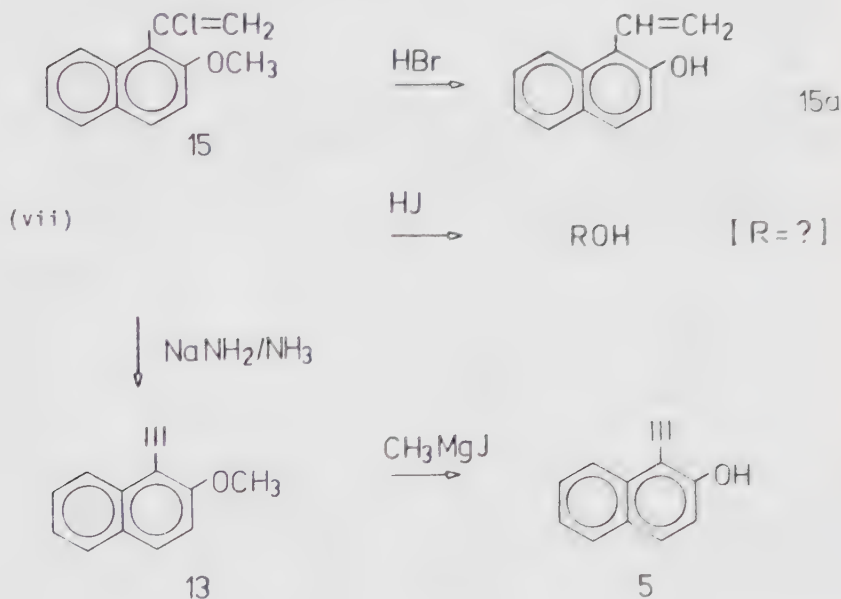
Diese Methode wurde nun auf 11 angewendet. Man erhält durch Umsetzung in Methylenchlorid das Chlorvinylderivat 15 als Hauptprodukt. Die Eliminierung mit Natriumalkoholat ist dagegen ungünstig, da weitgehend Substitution eintritt und ein Alkoxyvinyläther entsteht ⁸⁴⁾. Sowohl die Eliminierung mit KOH/Methanol als auch mit Kalium-*t*-Butylat/*t*-Butanol sowie die Eliminierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak führen zum 1-Äthinylnorolin (13). Die Kupplung von 13 ergibt Bis-(1.1'-norolin)diacetylen (16) (s. Schema (vi)).



(vi)

5.1.1.3.1. Abspaltung der Methoxygruppe

Arylmethyläther werden für gewöhnlich mit Halogenwasserstoffsäuren gespalten. Unter den Spaltungsbedingungen schienen die Komplikationen bei Anwesenheit einer Acetylen-Gruppe größer, als wenn eine Chlorvinylgruppe im Aryläther vorhanden sein würde. Daher wurde die Spaltung zunächst am Derivat 15 mit HBr versucht ⁶⁷⁾. Das entstandene Produkt konnte nicht ganz eindeutig charakterisiert werden. Jedoch geht aus den spektroskopischen Daten und der Elementaranalyse hervor, daß es sich um Vinylnerolin (15a) handeln könnte, zumal die qualitative Analyse gezeigt hat, daß im Molekül kein Halogen mehr vorhanden war.

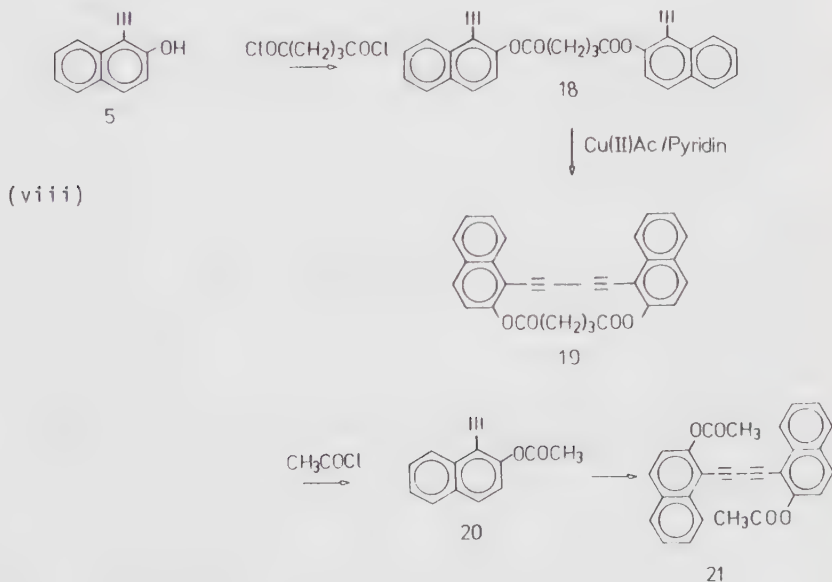


Auch die Spaltung mit HJ ⁶⁸⁾ war nicht anwendbar, Hier wurde die Isolierung des Produktes noch unerfreulicher als im ersten Spaltungsversuch. Dem NMR-Spektrum war zu entnehmen, daß die Methoxygruppe abgespalten war. Die Löslichkeit des Produktes in Laugen und das IR-Spektrum zeigten die Hydroxygruppe an.

Nun wurde versucht, das Äthynylderivat 13 mit einer Grignard-Verbindung zu spalten ^{60,85)}. Der am Nerolin (10) durchgeführte Spaltungsversuch ergab relativ reines β -Naphthol und verlief mit hoher Ausbeute. Die Spaltung von 13 verlief ebenfalls erfolgreich und ergab 1-Äthynyl-2-hydroxynaphthalin(5). Das Produkt wird aus NaOH-Lösung mit verdünnter HCl bei 0°C ausgefällt. Es kann über P₂O₅ bei -16°C aufbewahrt werden. Beim Stehen im Labor bei Zimmertemperatur färbt es sich von weißrosa nach dunkelrot. Auch beim Stehen in Lösung ist es instabil. Die NMR- und UV-Spektren lassen vermuten, daß es sich hier um eine Polymerisation handelt, wie sie bei Äthynylnaphthalinen ⁶⁴⁾ beobachtet wird. Das Verhalten dieser Verbindung und die Begründung für diese Annahme sind in Kapitel 5.3.2. ausführlicher besprochen.

5.1.2. Darstellung von 2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'-naphthyl)diacetylglyttersäurediester und einem Analogon

Eine Veresterung von 5 war nur möglich, wenn das Reaktionsmedium nicht über 0°C erwärmt zu werden brauchte (vgl. vorheriges Kapitel). Hier bot sich an, das Anion von 5 mit Natriumalkoholat in THF ⁸⁶⁾ herzustellen. Nach Zugabe des entsprechenden Säurechlorids entsteht Bis-(1.1'-äthynyl-2.2'-hydroxynaphthalin)gluttersäurediester (18) bzw. die Modellverbindung 1-Äthynyl-2-hydroxynaphthalinessigester (20). Diese Derivate können mit sich selbst nach der Methode von Sondheimer ⁷²⁾ gekuppelt werden und man erhält aus 18 den 2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'-naphthyl)diacetylglyttersäurediester (19). Aus 20 entsteht (2.2'-Diacetoxy-1.1'-dinaphthyl)-diacetylen (21).



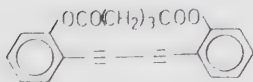
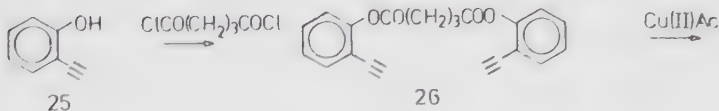
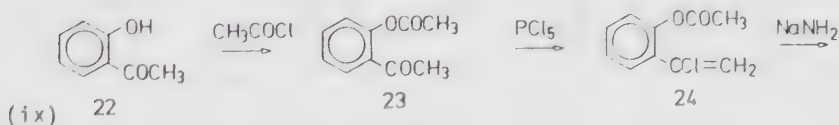
19 konnte nach fraktionierter Kristallisation des Rohproduktes in geringer Ausbeute kristallin erhalten werden, wenn die Lösung durch Temperaturerniedrigung übersättigt werden konnte. Durch Eindunsten bei Zimmertemperatur konnte kein kristallines Produkt erhalten werden. Umkristallisationsversuche aus vielen verschiedenen Lösungsmittelgemischen ergaben keinen Hinweis auf eine Modifikation von 19, die Festkörperreaktivität zeigt. 21 konnte nicht kristallin erhalten werden.

5.1.3. Anwendung des Syntheseverfahrens von 19 auf andere Verbindungen

5.1.3.1. Synthese von BPG

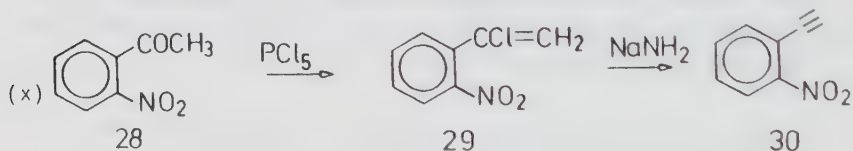
Dieser erfolgreiche Syntheseweg für 19 wurde nun auf seine allgemeine Anwendbarkeit an anderen Systemen ausprobiert. Dabei wurde darauf geachtet, daß das eingesetzte Arylketon im aromatischen Kern möglichst unterschiedlich substituiert sein sollte.

Ausgehend vom o-Hydroxyacetophenon (22) erhält man durch Veresterung mit Acetylchlorid den Ester (23). Dieser läßt sich in Methylenchlorid mit PCl_5 zum Chlorvinylderivat 24 chlorieren, ohne daß die Esterbindung in nennenswerter Weise angegriffen wird. Nach der Eliminierung mit Natriumamid erhält man sofort das 2-Hydroxyphenylacetylen (25). 25 wird in bekannter Weise ⁴¹⁾ mit Glutarsäuredichlorid zu 26 umgesetzt und ergibt nach Kupplung den auch als BPG bezeichneten cyclischen Ester der Glutarsäure mit 2,2'-Dihydroxydiphenyl-diacetylen (27). Dieser Syntheseweg ist wegen des preisgünstigen Ausgangsproduktes und des problemlosen Reaktionsverlaufs dem bekannten Weg über die Spaltung des Benzofurans ⁴¹⁾ vorzuziehen.

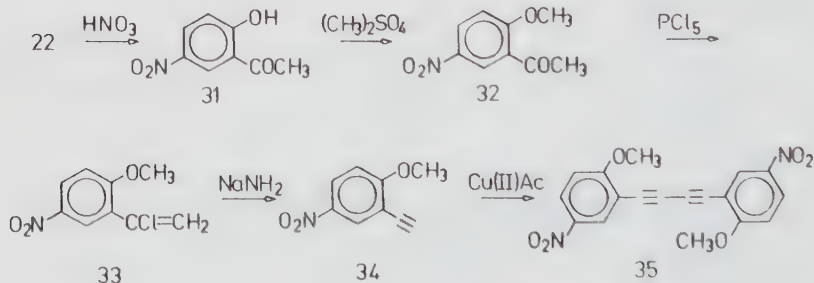


5.1.3.2. Synthese von Dinitrodiphenyldiacetylenen

2-Nitroacetophenon (28) läßt sich erst bei erhöhter Temperatur mit PCl_5 zu 29 chlorieren. Die Chlorierung wurde in POCl_3 als Lösungsmittel durchgeführt. Die Eliminierung mit Natriumamid ergibt 2-Nitrophenylacetylen (30).



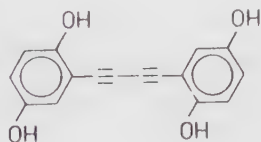
Ausgehend von 22 erhält man durch Nitrierung ⁶⁷⁾ das Nitrohydroxyacetophenon (31). Dieses läßt sich mit Dimethylsulfat ⁶⁷⁾ zum entsprechenden Äther 32 umsetzen. Die Verätherung muß deshalb gewählt werden, weil der Essigester von 31 nur in geringer Ausbeute hergestellt werden kann. Bei der Aufarbeitung des Veresterungsansatzes konnte in merklichem Umfang Hydrolyse beobachtet werden. Es stand deshalb zu befürchten, daß bei der Chlorierung weitere Komplikationen eintreten könnten.



(xi)

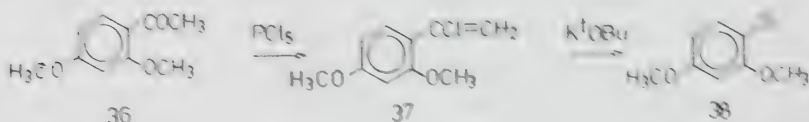
Der Äther 32 läßt sich bei entsprechend langer Reaktionszeit noch in Methylenchlorid mit PCl_5 zum Chlorvinylderivat 33 umsetzen. Besser ist es jedoch, die Reaktion in POCl_3 auszuführen. Die Reaktionszeiten sind wesentlich kürzer und die Reaktion kann leichter bis zum vollständigen Umsatz der Ketongruppe geführt werden. Die Eliminierung von 33 mit Natriumamid ergibt 2-Methoxy-5-nitrophenylacetylen (34), die Kupplung 2.2'-Dimethoxy-5.5'-dinitrodiphenyldiacetylen (35).

Mit 34 ist eine Substanz zugänglich gemacht, die über einige Reaktionsschritte zum Nitroderivat von 27 führen kann. Ausgehend von 35 könnte über einige Umsetzungen das Bis-hydrochinonderivat des Diacetylens dargestellt werden:

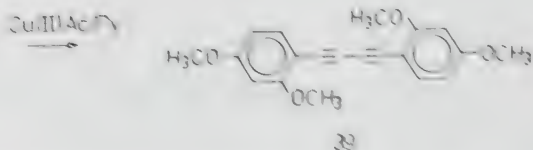


5.1.3.3. Darstellung von Methoxyderivaten des Diphenyldiacetylen

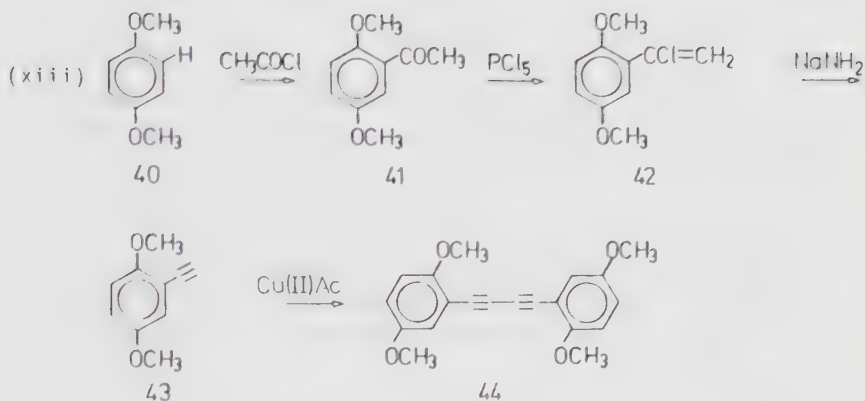
Die Chlorierung des 2,4-Dimethoxyacetophenons (36) kann in Methylenchlorid vorgenommen werden und ergibt neben einem hohen Anteil eines blauen Farbstoffes, der nicht näher identifiziert wurde, das Chlorvinylätherivat 37. Da der Farbstoff in Äther wenig löslich ist, kann er vom gewünschten Reaktionsprodukt einigermaßen gut abgetrennt werden. Die Eliminierung von 37 kann mit Kalium-*t*-Butylat aber auch mit Natriumalkoholat oder Natriumamid erfolgen. Das so gewonnene 2,4-Dimethoxyäthynylbenzol (38) wurde zum 2,2'-,4,4'-Tetramethoxydiphenyldiacetylen (39) gekuppelt.



(xii)



Die Acetylierung von Hydrochinondimethyläther (40) mit AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff ergibt das Keton 41 (37). Die Chlorierung mit PCl_5 , ebenfalls in Methylenchlorid durchgeführt, ergibt das Derivat 42. Eine Nebenreaktion, wie sie bei der Chlorierung von 36 beobachtet wurde, tritt hier nicht auf. Die Eliminierung von 42 kann nach verschiedenen Varianten mit gutem Erfolg durchgeführt werden und



liefert das 1,4-Dimethoxy-2-äthynylbenzol (43). Durch Kupplung von 43 mit Kupfer (II)-Acetat erhält man 2,2',5,5'-Tetramethoxydiphenyldiacetylen (44). Die Spaltung der Methoxygruppen von 44 wurde analog dem Spaltungsexperiment von 13 mit Methylmagnesiumjodid versucht. Nach vorsichtigem Aufheizen zersetzte sich jedoch die Schmelze bei 135°C explosionsartig.

5.1.4. Unsymmetrische Kupplung von Äthinylderivaten mit Propargylalkohol

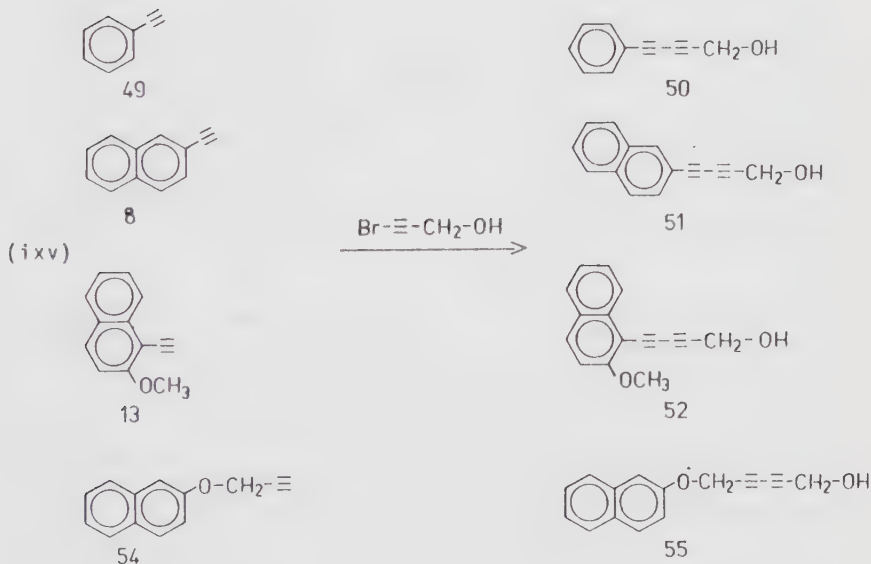
Die im vorangegangenen Teil beschriebenen symmetrischen Diacetylsysteme hatten sich mit Ausnahme des BPG im festen Zustand als nicht reaktiv erwiesen. Deshalb wurde versucht, durch unsymmetrische Kupplung von einigen Acetylderivaten zu Produkten zu kommen, deren Packungsverhalten im Kristall durch den einen Substituent so beeinflußt sein sollte, daß im festen Zustand reaktive Diacetylene erhalten werden könnten. Daher wurden Diacetylene synthetisiert, die auf der einen Seite des Diinsystems eine aromatische und auf der anderen Seite eine Hydroxygruppe tragen.

Das Verfahren zur Herstellung beruht auf der erhöhten Reaktivität eines Bromacetyls mit einem Äthinylderivat gegenüber der Selbstkupplung des Bromacetyls bei Gegenwart von Kupfer(I)chlorid ⁸⁸⁾. Diese Nebenreaktion wird dann zur Hauptreaktion, wenn im Verlauf der Synthese Kupfer-(II)salze entstehen können. Durch Zugabe von Hydroxylammoniumchlorid kann dies jedoch ausgeschlossen werden. Brompropargylalkohol (46) wurde als Reaktionspartner eingesetzt.

Versuche mit Äthynylbenzol (49) zeigten, daß die Verwendung von Äthylamin als Base ⁸⁸⁾ bei aromatisch substituierten Acetylenen nicht geeignet ist, daß aber mit n-Propylamin - in großem Überschuß zugesetzt - unsymmetrische aromatisch substituierte Diacetylene erfolgreich hergestellt werden können. So wurden auf diesem Wege folgende Verbindungen dargestellt: s. Schema (ixv).

Äthynylbenzol (49), dargestellt durch Chlorierung von Acetophenon (47) und nachfolgender Eliminierung des 1-Chlorvinylbenzols (48), ergibt nach der Umsetzung mit 46 5-Phenylpentadiin(2.4)-ol(1) (50)⁸⁸. Die Umsetzung von 8 und 13 auf die gleiche Weise ergibt jeweils 5-(2-Naphthyl)pentadiin(2.4)-ol(1) (51) und 5-(2-Methoxy-1-naphthyl)pentadiin(2.4)-ol(1) (52).

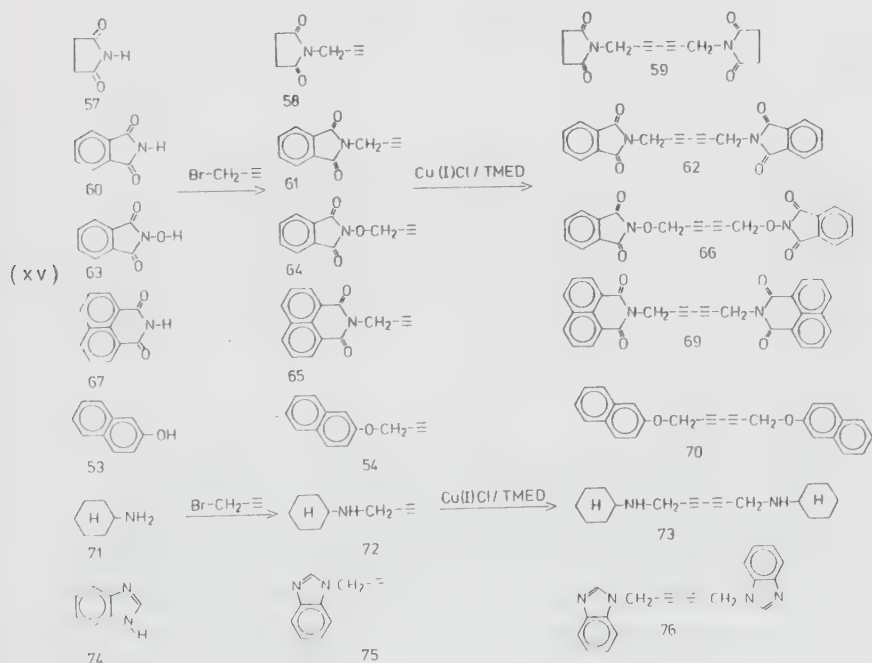
2-Naphthol (53) kann mit Brompropargylalkohol (56) zum Propargyl-2-naphthyläther umgesetzt werden⁹⁰). Die Kupplung mit 46 ergibt den Hexadiindioldimono-2-naphthyläther (55).



Ein Hinweis auf das Vorhandensein einer reaktiven Modifikation ergab sich auch nach Umkristallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht. Auch die Phenylurethane - hergestellt nach dem im Organikum beschriebenen Verfahren ⁶⁷⁾ - zeigten ebenfalls keine Festkörperreaktivität.

5.1.5. Darstellung von Derivaten des Hexadiindiols

Bei den Derivaten des Hexadiindiols sind die Substituenten über die CH_2O -Gruppe an das Diinsystem angeheftet. Durch das Einschieben dieser Gruppe entsteht zwangsläufig ein Winkel zwischen der Ebene des Substituenten und der Achse der Diacetylengruppe. Unter der Annahme, daß die Substituenten Stapel bilden, sollte eine Diingruppe einen von 90° verschiedenen Winkel mit der Stapelachse bilden (s. Abb. 3). Die Chance, hier eine aktive Modifikation zu finden, erscheint besonders bei Substituenten, die aus flachen Molekülen



bestehen, gegeben. Im wesentlichen sollte nämlich dann der Packungsabstand d_1 über die Reaktivität entscheiden^{18,19,20)}.

Dem Reaktionsschema (xv) können die Reaktionswege entnommen werden. H-acide Verbindungen können unter milden Bedingungen mit Soda in Aceton⁹⁰⁾ mit einem Halogenalkyl, hier mit 56, substituiert werden. Diese Methode führt im allgemeinen zum Erfolg. Nur die Propargylderivate vom Succinimid (57) und vom Benzimidazol (74) lassen sich auf diesem Wege nicht darstellen. Beim Derivat 57 läßt sich aber das Natriumsalz aus Alkoholat in Äthanol herstellen und zum Propargylderivat 58 umsetzen⁶⁷⁾.

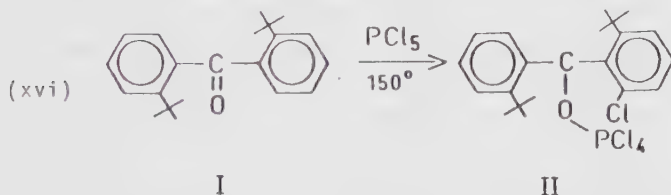
Bei den aromatischen oder aromatenähnlichen N-Propargylaminen versagen diese Methoden, weil unter den Reaktionsbedingungen eine Wanderung der Dreifachbindung zu beobachten ist. Es kann sich hier nicht um eine Isomerisierung handeln, da die Wanderung der Dreifachbindung quantitativ verläuft. Es entsteht unter den Reaktionsbedingungen ein Ynamin⁶⁵⁾. Die Mechanismen der Umlagerung von Mehrfachbindungen sind am Beispiel von Allylderivaten diskutiert⁶⁶⁾. Offensichtlich spielt bei den Aminen der Energiegewinn durch Resonanzstabilisierung dann eine entscheidende Rolle, wenn der Stickstoff zusätzlich an einen aromatischen Substituenten gebunden ist. Bei den Imiden und beim Cyclohexylaminderivat ist dieses Verhalten nicht beobachtet.

Die Kupplung dieser Derivate wurde unter den von Hay vorgeschlagenen Bedingungen⁹¹⁾ vorgenommen. Die Verbindungen wurden in Dioxan, DMF (oder in Gemischen mit MeOH oder Aceton) gelöst und zur Katalysatorlösung - bestehend aus Cu(I)Cl , Tetramethyläthylendiamin und DMF - zugetropft. Bei den Propargylderivaten 69 und 75 kann die Reaktion nur bei einer wesentlichen Erhöhung der Katalysatormengen unter sonst gleichen Bedingungen zu Erfolg geführt werden. Diese Bedingungen sind für eine Reihe von Aminoderivaten vorgeschlagen^{92,93)}.

5.2. Diskussion der verschiedenen Reaktionswege

5.2.1. Diskussion der Chlorierungsreaktion

Bei Betrachtung der verschiedenen Reaktionswege kann zunächst festgehalten werden, daß die Chlorierung mit PCl_5 und nachfolgender Eliminierung in der Anwendungsbreite den anderen versuchten Reaktionswegen bei weitem überlegen ist. Der Einfluß eines Substituenten an einem Arylketon auf das Gelingen der Reaktion ist vergleichsweise gering, wenn der Substituent nicht zu voluminös ist ⁷⁸⁾. Die Reaktion bleibt dann auf einer Zwischenstufe stehen (Schema xvi II), wenn das angreifende PCl_5 -Molekül an der Reaktionsstelle nicht ausreichend Platz findet.

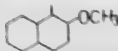


Der Einfluß sterisch weniger anspruchsvoller Substituenten läßt sich am Reaktionsverhalten der Naphthalinderivate 6 und 11 ableiten. Bei gleichem Lösungsmittel und gleichem PCl_5 -Überschuß muß die Reaktionszeit um ein vierfaches verlängert werden (s. Tab. 4), um vollständigen Umsatz zu erreichen.

Mit einigen Vorbehalten wegen der doch recht unterschiedlichen Substitutionsmuster kann man diese Aussage auf die benzolischen Systeme übertragen. Auch hier beobachtet man bei 36 eine Verlängerung der Reaktionszeit gegenüber dem Acetophenon 47 und eine weitere Verlängerung beim Nitroderivat 32.

Tabelle 4

Einfluß der Reaktionszeit auf den Anteil an gebildeten Chlorvinylderivat bei der Chlorierung mit PCl_5 .

Derivat	Substitutions- muster	Lösungs- mittel	Reaktions- zeit (h)	Anteil an ^{b)} Cl-vinyl (%)
<u>6</u>		CH_2Cl_2	12	28.6
<u>11</u>		"	48	37.5
<u>11</u>		"	72	59.8
<u>25</u>		"	72	60.
<u>28</u>		POCl_3	3.5	42.5
<u>32</u>		CH_2Cl_2	120	50.
<u>32</u>		POCl_3	2.0	52.7
<u>36</u>		CH_2Cl_2	48	42.8 ^{a)}
<u>41</u>		"	36	52.5
<u>42</u>		"	36	66.5

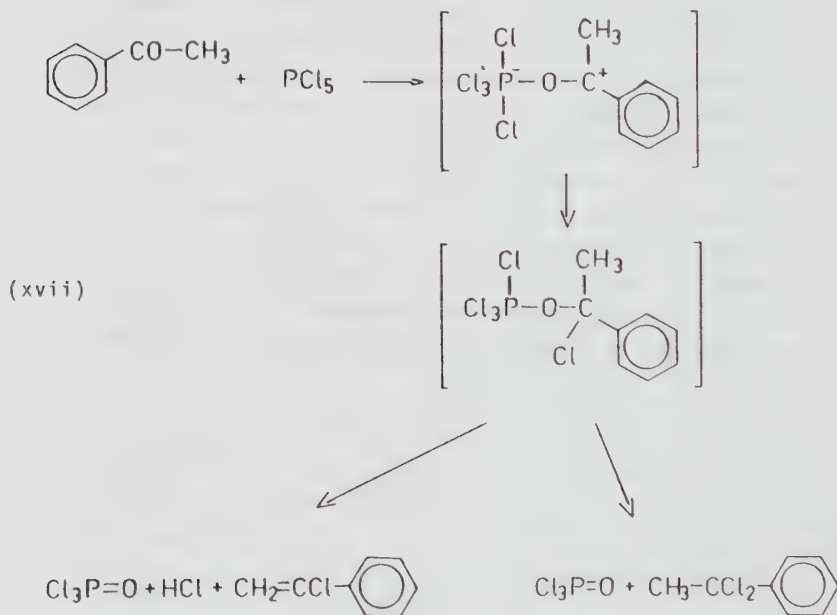
a) Bei dieser Chlorierung wurde eine Nebenreaktion (Polymerisation) beobachtet, die über 50% Produktanteil ausmachte. Der wert ist deshalb mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet.

b) Der Rest an 1,2,3,4 ist das geminale Dichlorid (siehe Schema XV)

Nicht ohne weiteres einzuordnen ist das Verhalten von 41, da die Gleichheit der Reaktionszeit mit dem Acetophenon (47) nicht einfach zuzuordnen ist. Nach dem bis jetzt Ausgeführten könnte man einer Reaktionszeitverlängerung eine Reaktivitätsminderung gleichsetzen.

Betrachtet man die Acetophenonderivate insgesamt, so läßt sich feststellen, daß die Arylketone sich anhand der Reaktionszeiten in eine Reihe einordnen lassen, die der Reaktivitätsreihe für Substituenten entspricht, wie sie für Reaktionen am aromatischen System festgestellt ist ⁶⁶⁾. Einschränkend muß gesagt werden, daß diese Feststellung für die hier betrachteten Verbindungen nur grob qualitativ zu treffen ist, da die unterschiedlichen Positionen der Substituenten weitergehende Schlüsse nicht zulassen. Unter den gegebenen Umständen ist die Übereinstimmung Überraschend und verdient festgehalten zu werden.

Wie der Tabelle 4 zu entnehmen ist, beobachtet man neben der Bildung der Dichlorverbindungen das Entstehen unterschiedlicher Mengen an Chlorolefinen ^{94,95}). Nach einem Vorschlag zum Mechanismus der Chlorierung ⁹⁶) sollte die Bildung der Chlorolefine nicht auf eine nachfolgende thermische Eliminierung von HCl aus der geminalen Dichlorverbindung erfolgen, sondern durch Zerfall des Zwischenzustandes ⁷⁶) (s. Schema xvii).



Der Tab. 4 kann man keine eindeutige Beziehung zwischen Reaktionszeit und Anteil an Chlorolefin entnehmen. Am Nerolinderivat 11 ist aber gezeigt, daß eine Verlängerung der Reaktionszeit keine wesentliche Verschiebung des Produktgemisches zur Folge hat. Eine nachfolgende Eliminierung von HCl aus dem geminalen Dichlorid erscheint

deshalb unwahrscheinlich. Das steht auch mit der Beobachtung in Einklang, daß schon bei der Zugabe des Ketons zum Reaktionsgemisch erhebliche Mengen HCl-Gas entstehen, was in Anbetracht der langen Reaktionszeiten doch ziemlich verwunderlich ist.

5.2.2. Diskussion der Eliminierungsreaktionen

Am Naphthalinderivat 15 wurden einige Eliminierungsreagenzien getestet. Die Basen waren Alkoholat, t-Butylat und Amid. Die Reaktionszeiten waren jeweils ungefähr gleich. Die Reaktionstemperaturen waren durch Siedepunkt oder durch die Wahl des Lösungsmittels vorgegeben.

Bei Verwendung von Natriumalkoholat zeigte sich, daß im erheblichen Maß Substitution eintrat, wie man dem NMR-Spektrum entnehmen konnte. Bei den anderen mit Alkoholat eliminierten Verbindungen konnte diese Nebenreaktion bei sonst gleichen Bedingungen nicht festgestellt werden. Daher sollte hier die nach erfolgter Eliminierung basenkatalysierte Anlagerung von Alkoholat an ein Arylacetylen diskutiert werden. Es ist gezeigt worden, daß hierbei fast ausschließlich β -Alkoxyvinyläther entstehen^(84,97,98).

Bei Verwendung von Kalium-t-Butylat war Substitution nicht zu beobachten. Es war aber mit Ausnahme der Dimethoxybenzolderivate 36 und 41 durch einfache Verfahren wie Destillation oder Umkristallisation ein sauberes Produkt zu bekommen. Im Falle des Esters 23 wurde ein weiterer Reaktionsschritt notwendig - die Hydrolyse des Esters, da unter diesen Reaktionsbedingungen für die Eliminierung der Ester nur teilweise gespalten wird.

Die oben genannten Schwierigkeiten treten bei der Eliminierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak nicht auf. Man erhält nach dem Ausäthern der Reaktionslösung ein Rohprodukt, welches durch Chromatographie an Al_2O_3 von fast allen Verunreinigungen befreit werden kann.

In anderen Fällen, wie zum Beispiel bei 25, genügt eine einfache Destillation, um ein reines Produkt zu erhalten.

Im Verlaufe der experimentellen Arbeit zeigte es sich, daß man bei der Eliminierung mit Natriumamid statt des oft empfohlenen Äthers als Lösungsmittel besser THF einsetzt. Dieses Lösungsmittel ist deshalb geeigneter, da sich besonders die Naphthalinderivate in Äther schlecht lösen. Daß THF unter diesen Bedingungen stabil ist, ist durch den erfolgreichen Verlauf der Eliminierungen gezeigt.

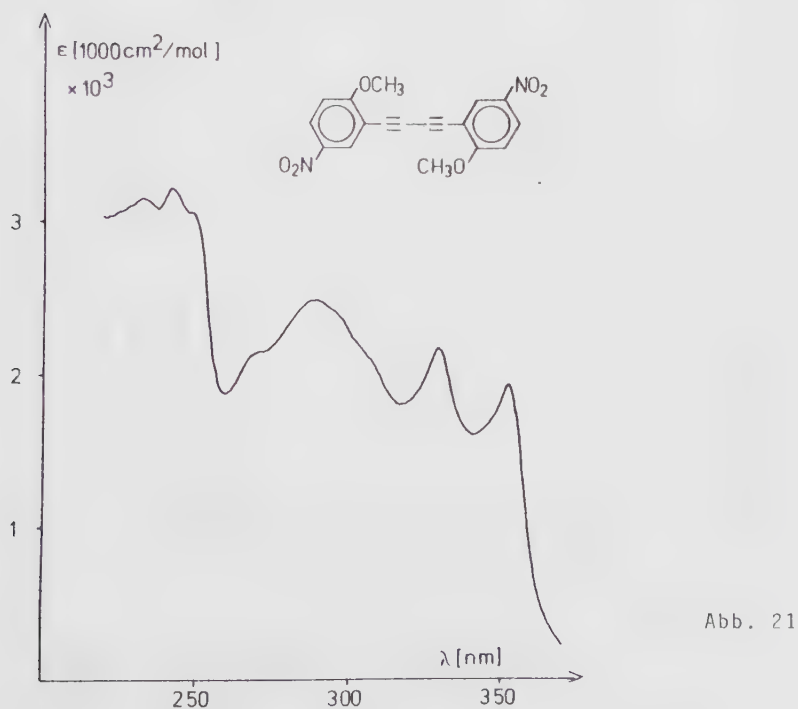
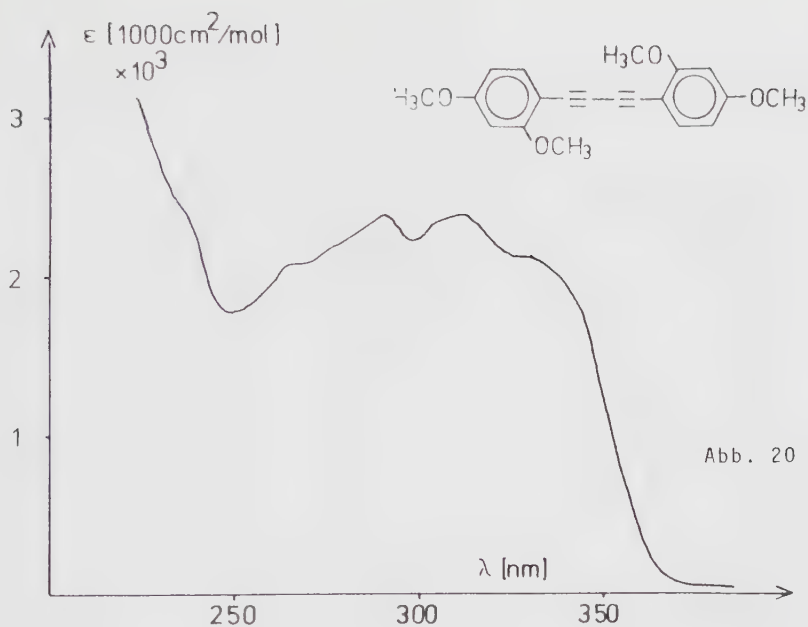
5.3. Diskussion einiger Verbindungen

5.3.1. Diskussion der UV-Spektren von aromatisch substituierten Diacetylderivaten

Die Absorptionsspektren, die hier diskutiert werden sollen, sind in den Abb. 20 bis 27 dargestellt. Die Absorption des Diacetylenchromophors konnte deshalb nicht erfaßt werden, weil die Spektren in Dioxan aufgenommen werden mußten, dessen Absorptionskante gerade in den absorbierenden Bereich des Diacetylens fällt ^{41,45,99,100}). Die Derivate sind nach dem längstwelligen Maximum geordnet.

Die Spektren der Diphenyl- und Dinaphthylderivate werden erst bei Einführung weiterer bathochromer Substituenten in den Spektralbereich des sichtbaren Lichtes verschoben. Während es bei den benzolischen Systemen durch Mehrfach-Substitution nur schwer gelingt, über eine Wellenlänge von $\lambda = 360$ nm hinauszukommen (s. Derivat 44, Abb. 23), liegt das längstwellige Maximum des Naphthalinderivates 16 bei $\lambda = 403$ nm. Die Lösung von 16 ist gelbgefärbt und auch die Kristalle zeigen eine hellgelbe Farbe. Aber auch das cyclische Naphthalinderivat 19 zeigt sowohl in Lösung als auch im festen Zustand eine Gelbfärbung.

Das Ziel, Diacetylene zu synthetisieren, deren Absorptionsmaxima bereits im sichtbaren Spektralbereich liegen, kann also auf diesem Weg erreicht werden. Da sich Festkörperreaktivität bei diesen Derivaten nicht gezeigt hat, wäre als Alternative zu diesem Bauprinzip denkbar, das Hexadiindiol mit solchen Molekülen zu substituieren, die selbst Farbstoffcharakter haben.



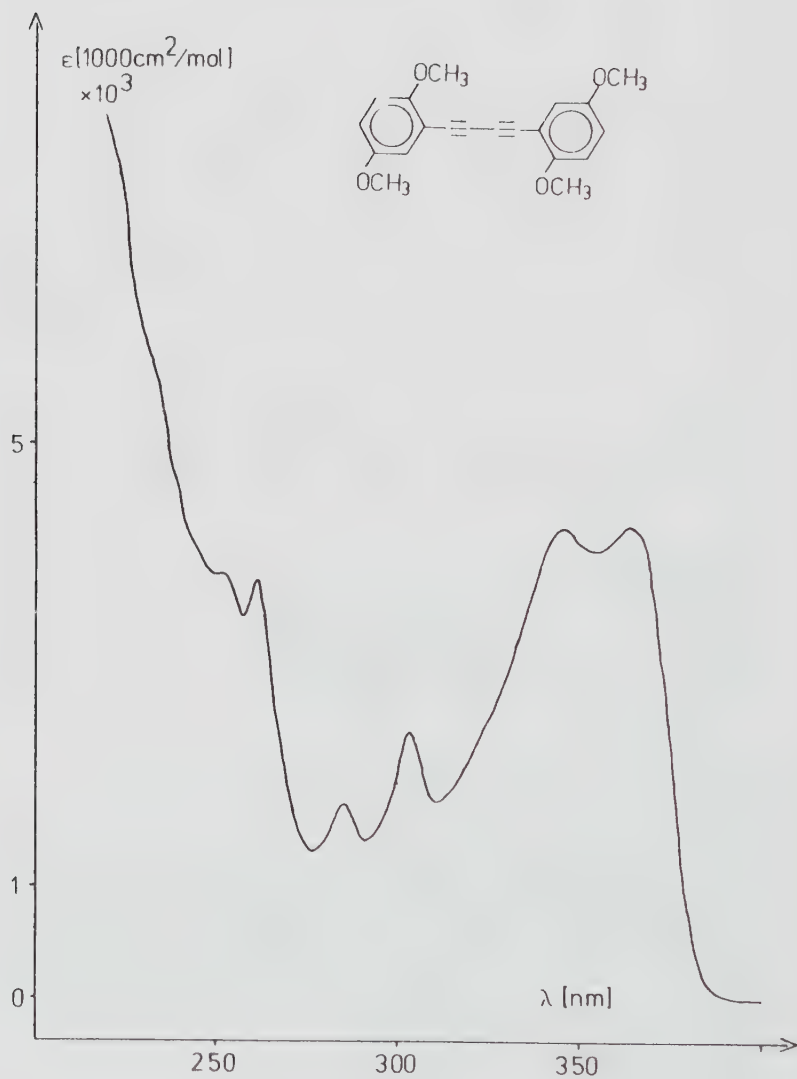


Abb. 22

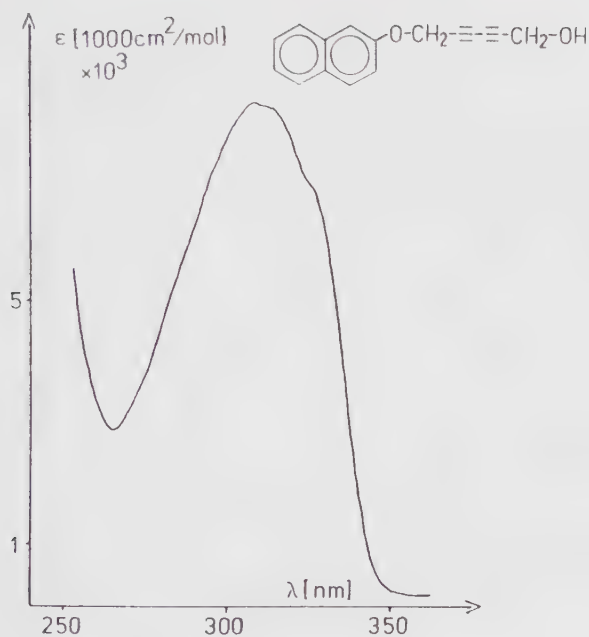


Abb. 23

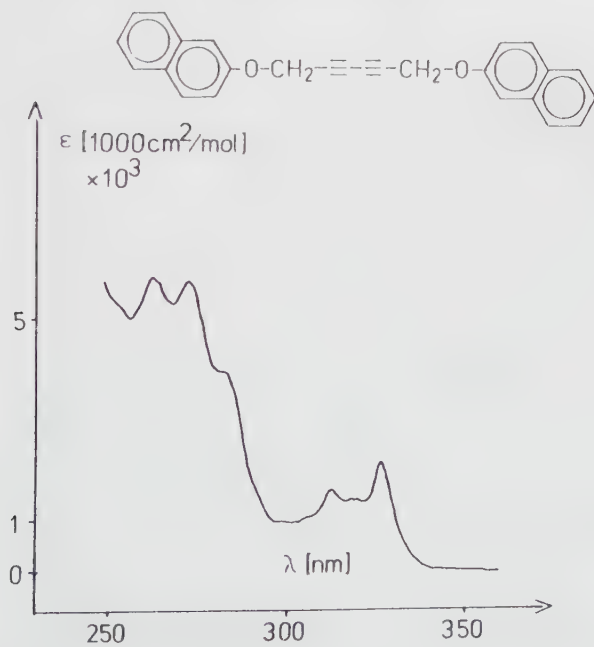
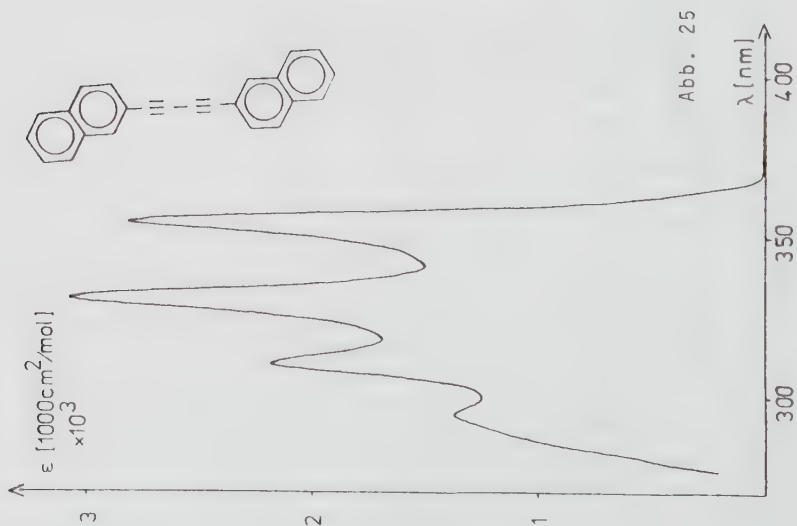
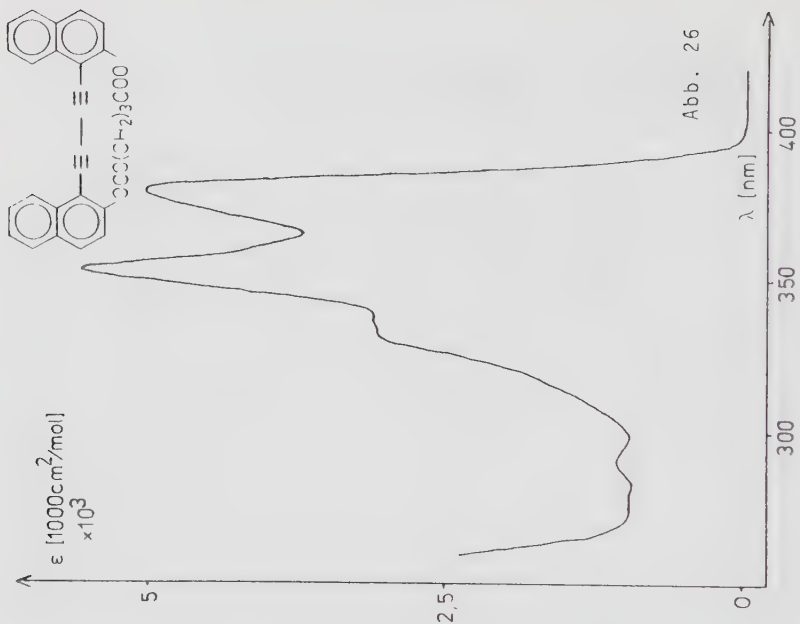


Abb. 24



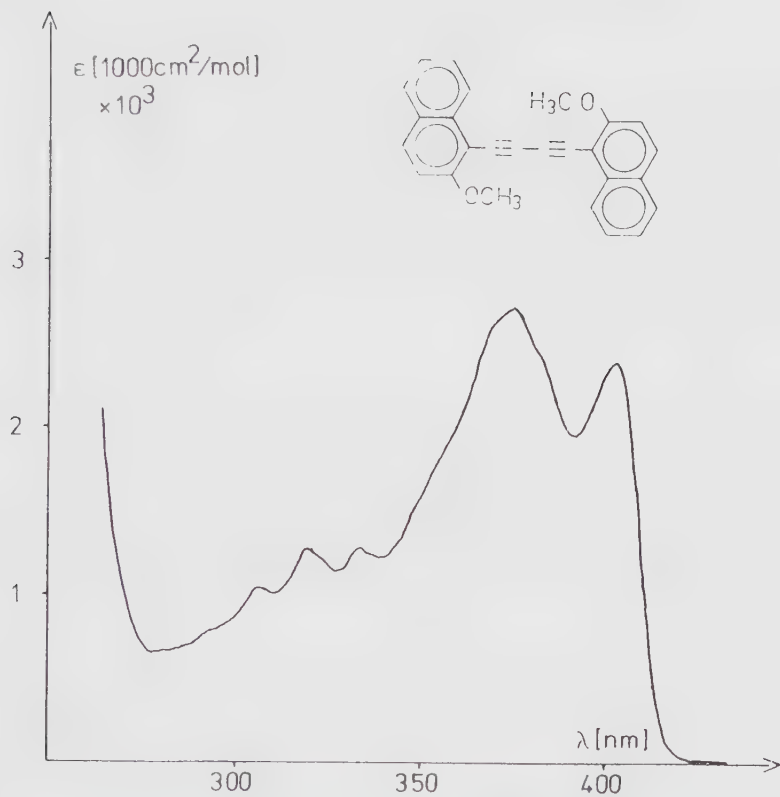


Abb. 27

5.3.2. Verhalten von Äthynylhydroxynaphthalin

Unter den dargestellten Äthynylderivaten fiel das Äthynylderivat 5 durch seine Eigenschaften auf. So färbte es sich im festen Zustand beim Stehenlassen sowie beim Bestrahlen mit einer Hg-Lampe tiefrot. Eine leichte Verfärbung nach rot trat schon nach sehr kurzer Zeit beim Ausfällen der Substanz auf. Diese rosa aussehende Substanz löst sich in CHCl_3 mit roter Farbe und beim Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur beginnt nach einem Tag eine rote Substanz auszufallen.

Zunächst zeigte sich, daß sich das ^1H -Protonen-NMR-Spektrum im Verlauf der Umwandlung charakteristisch veränderte. Es konnte beobachtet werden, daß sich die Signale im Bereich der Absorption aromatischer Protonen zu einem strukturlosen Gebilde umwandelten und daß das Signal für das Acetylenproton sukzessive verschwand (Abb. 28). Diese Tatsache gestattete es, die Umsetzung quantitativ zu verfolgen.

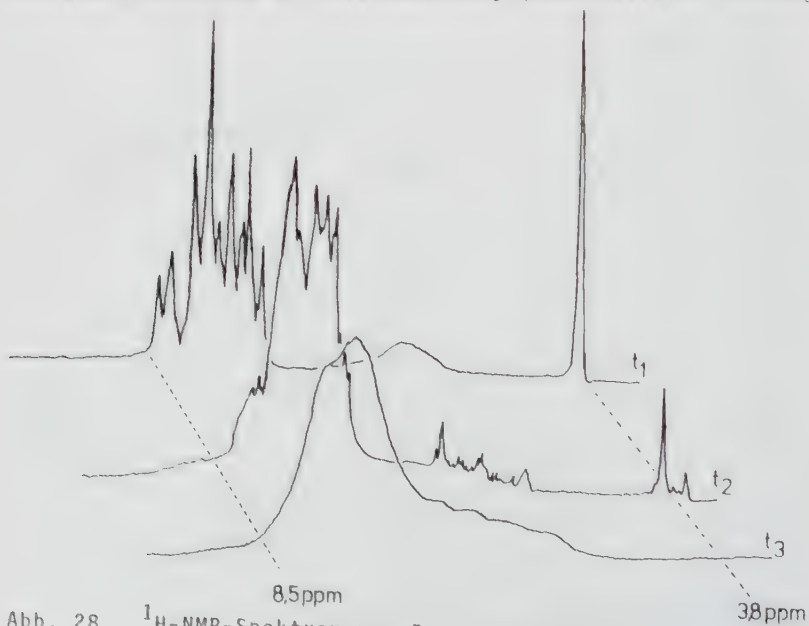


Abb. 28 ^1H -NMR-Spektren von 5 nach unterschiedlichen Zeiten
 $t_1 = 7\text{ h}$, $t_2 = 26\text{ h}$, $t_3 = 100\text{ h}$

Das Ergebnis einer solchen Meßreihe bei Zimmertemperatur in CDCl_3 -Lösung ist in Abb. 29 festgehalten.

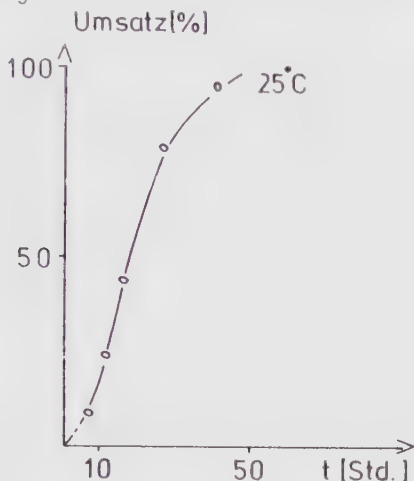


Abb. 29 Zeit/Umsatz-Kurve der thermischen Polymerisation von 5

Die Hydroxygruppe nimmt am Reaktionsgeschehen nicht teil, denn die Substanz bleibt in Laugen löslich und weiterhin läßt sich die OH-Gruppe IR-spektroskopisch nachweisen.

Das Elektronen-Spektrum des Umsetzungsproduktes von 5 ist in Abb. 30 gezeigt. Es ist dort mit einem Poly-1-äthynyl-naphthalin verglichen, das nach einem Verfahren von Simionescu ^{64,104)} hergestellt wurde. Wie man der Abb. 30 entnehmen kann, ist der Unterschied in den Extinktionen gravierend. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung in den Spektren würde beim Vergleich mit dem Poly-1.8-diäthynyl-naphthalin (1.8-DEN) erzielt werden. Das Spektrum dieser Substanz konnte deshalb nicht in die Abb. 30 mit

einbezogen werden, weil hierzu die Extinktionen nicht bekannt sind ⁶⁴⁾.

Aus dem hier gesagten und aus den Ergebnissen, die an den Diäthynylverbindungen gewonnen wurden, läßt sich schließen, daß 5 bei der thermischen Umsetzung relativ kurze Polyenkette bildet. Aus dem monotonen Anstieg der Kurve läßt sich auf eine breite Molekulargewichtsverteilung schließen ⁶⁴⁾.

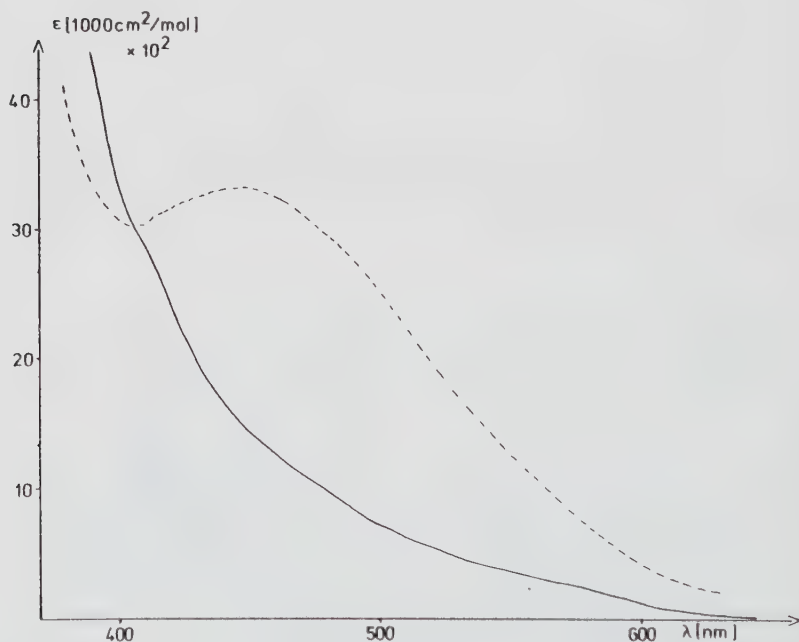


Abb. 30 Elektronenspektrum des Poly-1-äthynyl-2-hydroxynaphthalin (—) und des Poly-1-äthynyl-naphthalin (---) ⁶⁴⁾

6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Substanzen sind durch NMR- und IR-spektroskopische Aufnahmen charakterisiert, auch wenn es nicht extra beschrieben ist.

Wenn NMR-Spektren zur quantitativen Auswertung herangezogen wurden, wurde wie folgt verfahren: Die Anzahl der Aromaten-Protonen wurde als Standard genommen und zu den betrachteten Protonen ins Verhältnis gesetzt. Die erhaltenen Verhältnisse von Soll- und gefundenem Wert wurden auf 100 umgerechnet. die Genauigkeit der Berechnung ist durch die Genauigkeit der Integration des NMR-Spektrums gegeben.

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug jeweils ca. 3° pro Minute.

6.1.1. Spektroskopische Untersuchungen an Kristallen

Die Untersuchungen an Kristallen, insbesondere aber die Aktionsspektren, wurden mit einem Mikroskop-Photometer MPV der Firma Leitz aufgenommen. Der Aufbau des Gerätes ist schematisch in der Abb. 31 wiedergegeben.

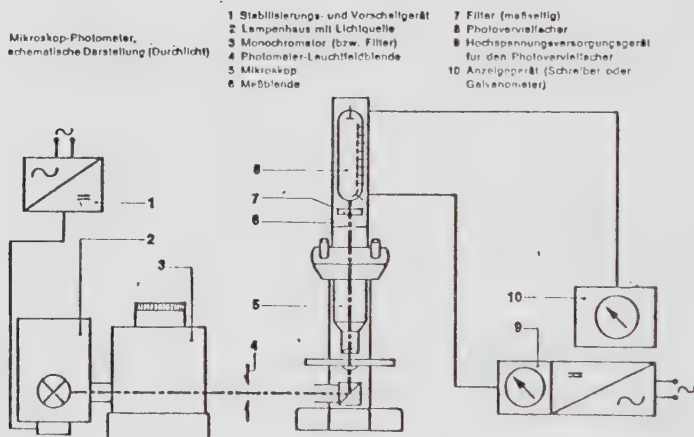


Abb. 31 Schematische Darstellung des Mikroskop-Photometers MPV-Leitz

Die Lichtquelle des Gerätes besteht aus einer 150 W Xenon-Hochdruck-Lampe. Die Meßfeldblende (4) wurde während der Messung konstant gehalten, um Fehlermöglichkeiten durch den Streulichtanteil auszuschließen, der nicht proportional zur Fläche anwächst. Das Licht wird durch einen Spiegel umgelenkt, geht durch die Kondensorlinse, Präparat und Objektivlinse und fällt dann auf die photoempfindliche Schicht des Sekundär-Elektronen-Vervielfachers (SEV).

Der erzeugte Strom im SEV ist eine Funktion der Intensität des Lichtes und der Wellenlänge.

Die Substanzen wurden auf einen Quarzobjektträger gelegt, in Immersionsflüssigkeit eingebettet und mit einem Quarz-Deckgläschen abgedeckt.

Andere Daten zum Mikroskop-Photometer:

Spannung des SEV: 800 Volt

SEV-Blende: 0.3

Spaltöffnung am Monochromator (Prisma): 30 (= 0.02 mm) = s

Spektrale Spaltbreite bei 270 nm: $\Delta \lambda = 4.5 \text{ nm}$

bei 650 nm: $\Delta \lambda = 30 \text{ nm}$

Die spektrale Spaltbreite ist definiert als derjenige vom Spalt am Monochromator der mechanischen Breite s ausgesonderte Wellenbereich $\Delta \lambda$, der alle die Wellenlängenbereiche umfaßt, die wenigstens 50 % ihrer Gesamtenergie durch den Austrittsspalt schicken.

Bei der Bestrahlung der Monomeren wurde ein Quarzprisma verwendet.

Spektrale Spaltbreite bei 320 nm: $\Delta \lambda = 9 \text{ nm}$

6.2. Beschreibung der Versuche

6.2.1. Darstellung von Naphthofuran (4)

1-Formyl-2-naphthyloxyessigsäureäthylester (2)

86 g (0.5 m) 2-Hydroxynaphthaldehyd-1 (1) werden zusammen mit 138 g (1 m) Kaliumcarbonat und 83.5 g (0.5 m) Bromessigsäureäthylester und 1.4 l Aceton (getrocknet über CaCl_2) 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Man läßt die Mischung über Nacht stehen und gießt dann in die fünffache Menge Eiswasser. Es wird 3 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird 2 mal mit NaHCO_3 -Lösung und 1 mal mit Wasser gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat und zieht den Äther ab. Der Rückstand wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 112 g (87 % d.Th.) (Lit.⁵⁸): 83.4 %
Fp.: 91.5°C (Lit.⁵⁸): Fp.: 92°C)

1-Formyl-2-naphthyloxyessigsäure (3)

46.8 g (0.2 m) des Esters 2 werden mit 920 ml einer 5%igen wässrigen NaOH versetzt. Es wird eine Stunde am Rückfluß gekocht, abgekühlt und die Säure 3 mit verd. HCl ausgefällt und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 33.2 g (83 % d.Th.) (Lit.⁵⁸): 85.5 %
Fp.: 176°C (Petroläther) (Lit.⁵⁸): Fp.: 176-7°C

6.2.1.1. Versuch zur Darstellung von 2-Hydroxy-1-Äthynyl-naphthalin (5)

Spaltung mit Natrium in Pyridin ¹¹¹⁾

7.4 g (0.05 m) werden mit 3.45 g (0.15 m) Natrium in 120 g (1.8 m) Pyridin unter Stickstoffatmosphäre 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden erst 100 ml Pyridin, dann 100 ml eines Pyridin/Wasser-Gemisches (1:1) und zuletzt 10 ml Wasser unter Kühlung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird durch eine Go-Fritte abgesaugt und unter Kühlung vorsichtig mit halbkonz. HCl angesäuert. Anschließend wird mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser neutral gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Zurück bleibt ein hochviskoses rotes Öl. Die Umkristallisationsversuche führten zu keinem kristallinen Produkt.

Spaltung mit dem Dimsylanion ^{101,102)}

100 ml DMSO werden unter N₂-Atmosphäre mit 1.3 g (0.012 m) K^t-Butylat versetzt und ca. eine halbe Stunde bei 55°C gerührt ²⁾. Dann werden 1.68 g (0.01 m) Naphthofuran (4) in 10 ml DMSO gelöst, zugetropft und die Reaktionslösung wird eine Stunde bei 50°C gehalten. Die Lösung färbt sich orange-rot. Der Ansatz wird in Eiswasser gegeben und die wässrige Phase mit Äther extrahiert. Nach dem Waschen der Ätherphase und dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein hochviskoses, rotes Öl zurück. Die Umkristallisationsversuche führten zu keinem kristallinen Produkt.

Naphthyl(2'.1'-2'.3')furan (4)

13.6 g (0.066m) der Säure 3 werden mit 34.1 g Natriumacetat und 341 ml Acetanhydrid 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird in Wasser gegossen. Nach dem Erkalten wird mit Äther extrahiert und die ätherischen Phasen mit NaHCO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 10.5 g (78 % d.Th.) (Lit. ⁵⁸): 82 %

Fp.: 62°C (Äthanol) (Lit. ⁵⁸): 60-1°C)

Spaltung mit Natrium-Suspension in Äther

7.4 g (0.05 m) 4 werden zu einer Suspension von 3.45 g (0.15 m) Natrium in 100 ml Äther gegeben und unter Stickstoffatmosphäre 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird unter heftigem Rühren schnell auf 500 ml Eiswasser gegeben. Nach dem Abtrennen der Ätherphase wird vorsichtig mit verdünnter HCl angesäuert und 3 mal mit 200 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt als Rückstand ein rotes, viskoses Öl. Die Umkristallisationsversuche führten zu keinem kristallinen Produkt.

6.2.2. Darstellung von Di(2.2'-naphthyl)butadiin (9)

3-(2-Naphthyl)-3-chlorpropen-2-al (7)

40 ml frisch absolutiertes DMF ⁶⁷⁾ werden unter Eiskühlung mit 50 g (0.33 m) POCl₃ versetzt. Diese Lösung wird bei 0°C zu 43 g (0.25 m) 2-Acetylnaphthalin (6), gelöst in 40 ml DMF, zugetropft. Es bildet sich ein gelblich weißer Niederschlag. Man gibt trockenes THF hinzu, rührt noch einige Minuten und saugt dann ab. Es wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 50 g (72 % d. Th.) Lit. ⁷²⁾: 86 %

Fp.: 170°C (Lit. ⁷²⁾: 170°C

Das Reaktionsprodukt wird direkt weiter eingesetzt.

50 g des Produktes werden zu einem Liter einer gesättigten Natriumacetatlösung gegeben und bei 40°C eine Stunde gerührt. Der Chloraldehyd (7) fällt kristallin an und wird abgesaugt.

Ausbeute: 20 g (52 % d. Th.) Lit. ⁷²⁾: 65 %

Fp.: 61°C (Lit. ⁷²⁾: 62°C

2-Äthinylnaphthalin (8)

21.6 g (0.1 m) des Chloraldehyds 7 werden in 180 ml Dioxan gelöst und in 550 ml siedende 10%ige Natronlauge getropft. Nach einer Stunde läßt man das Gemisch erkalten, zieht das Dioxan im Vakuum ab und äthert aus. Der Äther wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Petroläther (Siedebereich 70°C - 80°C) heiß extrahiert. Nach dem Erkalten bildet sich ein weißlicher Niederschlag.

Ausbeute: 7.9 g (46 % d.Th.) Lit. ⁷²): 52 %
Fp.: 35°C (Petroläther) Lit. ⁸²): 36°C

Di-(2.2'-naphthyl)butadiin (9)

20 g (0.1 m) Cu(II)Acetat·H₂O werden mit 200 ml Pyridin gemischt. Diese Mischung wird auf 70°C erwärmt. Dann werden 1.52 g (0.01 m) 8, gelöst in 10 ml Pyridin, unter schnellem Rühren zugetropft. Nach 12 Stunden läßt man den Ansatz abkühlen und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird ausgeäthert. Die Ätherphase wird zuerst 5 mal mit gesättigter Cu(II)-Acetat-Lösung gewaschen und dann 3 mal mit Wasser. Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand in Toluol aufgenommen und an saurem Al₂O₃ chromatographiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen.

Ausbeute: 1.2 g (80 % d. Th.)
Fp.: 203°C (Lit. ¹⁰⁸): Fp.: $202-3^{\circ}\text{C}$

C ₂₄ H ₁₄ (302)	Ber.: C	95.5	H	4.64
	Gef.: C	94.9	H	4.92

6.3. Chlorierung von Arylketonen mit PCl_5

6.3.1. Herstellung der Ausgangssubstanzen

1-Acetyl-2-methoxynaphthalin (11)

214 g (1.62 m) AlCl_3 werden mit CS_2 bedeckt. Dazu läßt man unter Rühren und Eiskühlung 228 g (1.45 m) Nerolin und 114 g (1.45 m) Acetylchlorid, gelöst in 700 ml CS_2 , so zutropfen, daß die Reaktion unter Kontrolle bleibt. Nach dem Ende der Zugabe wird bei 0°C noch drei Stunden nachgerührt und der Ansatz auf eine Mischung von 3l Eiswasser und 0.2l HCl (konz.) gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase 2 mal mit Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden 3 mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird fraktioniert. Zuerst geht unumgesetztes Nerolin über bei Kp_{15} : $160-175^\circ\text{C}$ (Lit. ⁷³): Kp_3 : $125-45^\circ\text{C}$).

Ausbeute: 145.9 g (50 % d. Th.) Lit. ⁷³): 23.3 %
 Kp_{15} : $181-90^\circ\text{C}$ (Lit. ⁷³): Kp_3 : $145-56^\circ\text{C}$

1-Acetoxy-2-acetylbenzol (23)

konnte in 100%iger Ausbeute nach einer Vorschrift des Organikum ⁶⁷) aus dem Phenol 22 dargestellt werden.

6.3.2. Chlorierung in CH_2Cl_2

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.15 m des Ketons, gelöst in 100 ml CH_2Cl_2 , werden zu einer Lösung vom 0.27 m PCl_5 in 150 ml CH_2Cl_2 langsam zugetropft. Dabei entweicht sehr viel HCl und die Lösung erwärmt sich. Die Reaktionslösung wird je nach eingesetztem Keton von 12 Stunden bis zu drei Tagen am Rückfluß gehalten (die genauen Reaktionszeiten sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben). Danach läßt man abkühlen und tropft langsam 250 ml H_2O zu. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum auf 50 ml eingeeengt. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und vorsichtig mit 500 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung versetzt. Diese Mischung wird eine Stunde unter gutem Rühren am Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, trennt die organische Phase ab und äthert die wässrige Phase noch 3 mal mit je 200 ml Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist. Die Ätherphase wird über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen, wobei man nach dem Ende dieses Vorganges die Badtemperatur auf 60°C erhöht, um Reste von POCl_3 zu entfernen. Der Rückstand wird direkt zur Eliminierung eingesetzt.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

2-(1-Chlorvinyl)naphthalin (14)

Ansatz: 25.5 g (0.15 m) **6** in 100 ml CH_2Cl_2 mit 47 g (0.27 m) PCl_5 in 150 ml CH_2Cl_2 .

Reaktionszeit: 12 Stunden

Ausbeute: 24 g (78 % d. Th.)

1-(1-Chlorvinyl)-2-methoxynaphthalin (15)

Ansatz: 145.9 g (0.725 m) 11 in 100 ml CH_2Cl_2 mit 250 g (1.2 m) PCl_5 in 1 l CH_2Cl_2 .

Reaktionszeit: 48 Stunden

Ausbeute: 137.8 g (80 % d. Th.)

1-(1-Chlorvinyl)-2-acetoxybenzol (24)

Ansatz: 143.8 g (1.1 m) 27 in 600 ml CH_2Cl_2 mit 249.6 g (1.2 m) PCl_5 in 800 ml CH_2Cl_2 .

Reaktionszeit: 3 Tage (72 Stunden)

Ausbeute: 130.7 g (72 % d. Th.)

1-Methoxy-2-(1-chlorvinyl)-4-nitrobenzol (33)

Ansatz: 27.9 g (0.15 m) 37 in 100 ml CH_2Cl_2 mit 41.6 g (0.2 m) PCl_5 in 400 ml CH_2Cl_2 .

Reaktionszeit: 5 Tage

Ausbeute: 18.5 g (60 % d. Th.)

1-(1-Chlorvinyl)-2.4-dimethoxybenzol (37)

Ansatz: 116.7 g (0.65 m) 32 in 200 ml CH_2Cl_2 mit 156 g (0.75 m) PCl_5 in 650 ml CH_2Cl_2 .

Reaktionszeit: 48 Stunden

Ausbeute: 27.2 g (35 % d. Th.)

1.4-Dimethoxy-2-(1-chlorvinyl)benzol (42)

Ansatz: 22.5 g (0.12 m) 49 in 100 ml CH_2Cl_2 mit 31.2 g
(0.15 m) PCl_5 in 200 ml CH_2Cl_2 .

Reaktionszeit: 36 Stunden

Ausbeute: 21 g (84.5 % d. Th.)

1-Chlorvinylbenzol (48)

Ansatz: 18 g (0.15 m) 63 in 100 ml CH_2Cl_2 mit 41.6 g
(0.2 m) PCl_5 in 400 ml CH_2Cl_2 .

Reaktionszeit: 10 Stunden

Ausbeute: 20.6 g (88 % d. Th.)

6.3.2.1. Chlorierung in POCl_3

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.27 m PCl_5 in 50 ml POCl_3 werden 0.13 m Keton, gelöst in 50 ml POCl_3 , zugetropft. Nach dem Ende der Zugabe wird der Ansatz am Rückfluß gekocht (Reaktionszeiten siehe unten). Danach wird das POCl_3 am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von 60°C vollständig abgezogen. Der Rückstand wird in Toluol (getrocknet über CaCl_2) aufgenommen und an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Als Elutionsmittel dient ebenfalls Toluol. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kann der Rückstand weiter verarbeitet werden.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

1-(1-Chlorvinyl)-2-nitrobenzol (56)

Ansatz: 22.5 g (0.13 m) 55 in 50 ml POCl_3 mit 41.6 g (0.27 m) PCl_5 in 50 ml POCl_3 .

Reaktionszeit: 3.5 Stunden

Ausbeute: 14.1 g (56 % d. Th.)

1-Methoxy-2-(1-Chlorvinyl)-4-nitrobenzol (38)

Ansatz: 18.6 g (0.1 m) 32 in 30 ml POCl_3 mit 23.1 g (0.15 m) PCl_5 in 50 ml POCl_3

Reaktionszeit: 2 Stunden

Ausbeute: 11.2 g (52 % d. Th.)

6.4. Eliminierung der chlorierten Verbindungen

6.4.1. Eliminierung mit KOH/Methanol

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer methanolischen KOH - bereitet aus 28 g (0.5 m) KOH und 280 ml Methanol und 28 ml H_2O - wird (0.05 m) Chlorvinylderivat gegeben und zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gibt man den Ansatz in die fünffache Menge Eiswasser und äthert die Mischung 5 mal mit 300 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit H_2O neutral gewaschen. Man trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird durch Destillation oder Umkristallisation weiter gereinigt.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

2-Äthinylnaphthalin (8)

Ansatz: 10 g (0.05 m) 14

Ausbeute: 3.5 g (47 % d. Th.)

Fp.: $36^{\circ}C$ (Petroläther) Lit. ⁷¹⁾: Fp.: $36^{\circ}C$

1-Äthynyl-2-methoxynaphthalin (13)

Ansatz: 22 g (0.1 m) 15

Ausbeute: 2.4 g (13.5 % d. Th.)

Fp.: $108^{\circ}C$ (subl.) - aus Petroläther

$C_{13}H_{10}O$ (182) Ber.: C 85.6 H 5.5

Gef.: C 85.4 H 5.38

1H -NMR ($CDCl_3$): 3.7 (s; 1-H), 3.95 (s; 3-H) und 7.0-8.3 (m; Naphthyl-H)

Warnung: Die Substanz verursacht wahrscheinlich Hautallergien

6.4.2. Eliminierung mit Natriumalkoholat/Äthanol

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 200 ml trockenem Äthanol werden 11.5 g (0.5 m) Na in kleinen Stücken unter N_2 -Atmosphäre gegeben. Nach dem Ende der Reaktion werden 0.2 m der Chlorvinylverbindung, gelöst in wenig trockenem Äthanol, zugetropft. Der Ansatz wird 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Man gießt auf die fünffache Menge Eiswasser, neutralisiert unter Kühlung mit halbkonzentrierter HCl und äthert 5 mal mit 300 ml Äther aus. Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird destilliert oder umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

2-Äthinylnaphthalin (8)

Ansatz: 40 g (0.2 m) 14 mit 0.5 m Na

Ausbeute: 13 g (40 % d. Th.) Daten siehe 6.4.1.

1-Äthynyl-2-methoxynaphthalin (13)

Ansatz: 60 g (0.29 m) 15 mit 0.73 m Na

Ausbeute: gering, neben viel Äther (siehe Diskussion)

Kp₆: 153-6°C

1H -NMR ($CDCl_3$): 1.15 (t; 3-H), 3.82 (s; 1-H), 4.12 (q; 2-H),
7.0-8.4 (m; Naphthyl und 2-H)

1-Äthynyl-2.4-dimethoxybenzol (38)

Ansatz: 23.2 g (0.1 m) 33 mit 0.25 m Na

Ausbeute: 11 g (55 % d. Th.)

Kp₂: 85-88°C

¹H-NMR (CDCl₃): 3.15 (s; 1-H), 3.65 (s; 3-H), 3.72 (s; 3-H),
6.35 (d; 2-H) und 7.25 ppm (s; 1-H)

1.4-Dimethoxy-2-äthynylbenzol (43)

Ansatz: 23 g (0.1 m) 50 mit 0.25 m Na

Ausbeute: 11.7 g (58 % d. Th.)

Kp₅: 91-93°C

¹H-NMR (CDCl₃): 3.3 (s; 1-H), 3.7 (s; 3-H), 3.8 (s; 3-H)
und 6.8-7.3 ppm (m; 3-H)

6.4.3. Eliminierung mit Kalium-t-Butylat/t-Butanol

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 112.2 g (1 m) K-t-Butylat in 750 ml t-Butanol werden 0.7 m der Chlorvinylverbindung, gelöst in wenig t-Butanol, zugetropft. Der Ansatz wird einige Stunden (genaue Zeiten siehe unten) am leichten Rückfluß gehalten. Man gibt auf die vierfach Menge Eiswasser, neutralisiert mit halbkonz. HCl und äthert 3 mal mit 250 ml Äther aus. Die Ätherphase wird 5 mal mit 200 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird destilliert oder umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

2-Äthynyl-naphthalin (8)

Ansatz: 56.4 g (0.3 m) 14

Reaktionszeit: 1 Stunde

Ausbeute: 19.3 g (42 % d. Th.) Daten siehe 6.4.1.

1-Äthynyl-2-methoxynaphthalin (13)

Ansatz: 21.2 g (0.1 m) 15

Reaktionszeit: 48 Stunden

Ausbeute: 11.1 g Rohprodukt (63 % d. Th.). Das Rohprodukt muß durch Destillation gereinigt werden. Dabei verliert man durch Zersetzung von 13 viel Produkt. Die Ausbeute an Reinprodukt konnte deshalb nicht eindeutig bestimmt werden. Daten siehe 6.4.1.

1-Hydroxy-2-äthynylbenzol (25)

Ansatz: 115.8 g (0.7 m) 24

Reaktionszeit: 18 Stunden

Ausbeute: Rohprodukt enthält ca. 40 % 25 neben 1-Acetoxy-2-äthynylbenzol (25a). Es wird daher eine Stunde in 500 ml einer 10%igen methanolischen Natronlauge am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit halbkonz. HCl neutralisiert und auf die dreifache Menge Eiswasser gegeben. Nach dem Ausäthern, Waschen des Äthers und Abziehen des Lösungsmittels wird destilliert.

Ausbeute: 25 g (44.5 % d. Th.)

Kp₁₂: 65-68°C (Lit. ⁴⁷): Kp₂₀: 80-82°C)

Warnung: Einatmen der Dämpfe verursacht starke Kopfschmerzen

1-Äthynyl-2.4-dimethoxybenzol (38)

Ansatz: 44 g (0.2 m) 37

Reaktionszeit: 20 Stunden

Ausbeute: 8.1 g (54 % d. Th.)

Kp₅: 91-93°C

1-Äthynyl-2-nitrobenzol (30)

Ansatz: 5 g (0.034 m) 29

Reaktionszeit: 36 Stunden

Ausbeute: 0.7 g (21 % d. Th.)

Bei dem Versuch, das Rohprodukt zu destillieren, trat explosionsartige Zersetzung ein ¹⁰³).

Fp: 79-80°C (Lit. ¹⁰⁹): 80-1°C)

Phenylacetylen (49)

Ansatz: 10 g (0.071 m) 48

Reaktionszeit: 6 Stunden

Ausbeute: 4 g (55 % d. Th.)

Kp.: 142-4°C (Lit. ⁶⁷): Kp.: 143°C

6.4.4. Eliminierung mit Natriumamid-Suspension/THF

Darstellung von 1-Äthynyl-2-methoxynaphthalin (13)

Zu einer Suspension von 2.4 g (0.062 m) NaNH_2 in 60 ml THF werden unter Rühren 10 g (0.047 m) 15, gelöst in wenig THF, zugetropft. Der Ansatz wird eine Stunde am Rückfluß gehalten. Danach gibt man den Ansatz schnell auf 500 ml Eiswasser und äthert 3 mal mit 250 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit 200 ml Wasser 5 mal gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wird aus Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 2.74 g (33 % d. Th.) Daten siehe 6.4.1.

6.4.5. Eliminierung mit Natriumamid/Ammoniak

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.1 m der Chlorvinylverbindung werden in trockenem THF gelöst und zu einer Suspension von NaNH_2 in flüssigem NH_3 - bereitet aus 11.5 g (0.5 m) Natrium und 2 l NH_3 mittels Fe(III) -Katalyse ¹⁾ - zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht am Ammoniak-Rückfluß gehalten. Man läßt alles NH_3 verdampfen. Nun wird zuerst 300 ml trockener Äther zugegeben und danach unter Eiskühlung vorsichtig 100 ml H_2O zugetropft. Man gibt unter gutem Rühren noch weitere 400 ml Wasser hinzu, trennt die organische Phase ab und äthert die wässrige Phase noch 5 mal aus. Die vereinigten Ätherphasen werden mit verdünnter HCl gewaschen, um das restliche gelöste NH_3 zu entfernen. Anschließend wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und an Al_2O_3 sauer chromatographiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert oder umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

2-Äthinylnaphthalin (8)

Ansatz: 20 g (0.1 m) 14

Ausbeute: 10.5 g (69 % d. Th.)

Daten siehe 6.4.1.

1-Äthynyl-2-methoxynaphthalin (13)

Ansatz: 137.7 g 15 in 200 ml THF mit 4 m NaNH_2 in 3 l NH_3 .

Ausbeute: 17.2 g (17 % d. Th.)

Daten siehe bei 6.4.1.

1-Hydroxy-2-Äthynylbenzol (25)

Ansatz: 100 g (0.6 m) 24 in 200 ml THF mit 35 g (1.5 m)
Na in 3 l NH₃.
Ausbeute: 35 g (49 % d. Th.) nach Destillation
Daten siehe 6.4.3.

1-Äthynyl-2.4-dimethoxybenzol (38)

Ansatz: 77.3 g (0.35 m) 37 in 100 ml THF mit 2 m Na in
2 l NH₃.
Ausbeute: 27 g (43 % d. Th.)
Daten siehe 6.4.2.

1.4-Dimethoxy-2-äthynylbenzol (43)

Ansatz: 100 g (0.45 m) 42 in 100 ml THF mit 2 m Na in
2 l NH₃.
Ausbeute: 60 g (71.5 % d. Th.)
Daten siehe 6.4.3.

1-Äthynyl-2-methoxy-5-nitrobenzol (34)

Ansatz: 10 g (0.47 m) 33 in 50 ml THF mit 1 m Na in
1 l NH₃.
Ausbeute: 5.4 g (65 % d. Th.)
Beim Destillationsversuch trat explosionsartige Zersetzung ein
¹H-NMR (CDCl₃): 3.3 (s; 1-H), 3.6 (s; 3-H) und 6.8-8.1
(m; 3-H)

6.5. Abspaltung der Methoxygruppe an Nerolinderivaten

6.5.1. Spaltungsversuche am 1-(1-Chlorvinyl)nerolin

6.5.1.1. Spaltung mit HBr/Eisessig ⁶⁷⁾

10 g (0.05 m) 15 werden mit einer Mischung aus 50 ml HBr/Eisessig (40%ige Lösung - entspricht 0.4 m HBr) und 50 ml Acetanhydrid zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird abgekühlt und schwach alkalisch gemacht. Die Lösung wird 2 mal mit 100 ml Äther ausgeäthert, um unumgesetztes Produkt zu entfernen. Dann wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und 3 mal mit 200 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden säurefrei gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein weißlicher Rückstand.

$C_{12}H_9ClO$ (202)	Ber.: C	70.01	H	4.3 ¹⁾
	Gef.: C	83.6	H	6.09
$C_{12}H_{10}O$ (168)	Ber.: C	84.5	H	5.9 ²⁾

1) Berechneter Wert für 15a (Ausgangsprodukt umgesetzt)

2) Berechneter Wert für 1-Vinyl-2-Hydroxynaphthalin

6.5.1.2. Spaltung mit HJ nach Zeisel/Vieböck ⁶⁸⁾

5 g (0.025 m) 15 werden zusammen mit 10 ml Acetanhydrid, 2 g roten Phosphor und einer Spatelspitze Phenol zusammen mit 18 ml HJ in einen Kolben gegeben. Unter Stickstoff wird eine Stunde am Rückfluß gekocht. Danach wird auf 200 ml Eiswasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert, um neutrale Produkte zu entfernen. Dann wird angesäuert und 4 mal mit 100 ml Äther ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen werden mit H₂O säurefrei gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein dunkler Rückstand mit harzartiger Konsistenz. Im NMR-Spektrum fehlte die Bande im Bereich von 3.5 bis 4.5 ppm für die Methoxygruppe und im IR-Spektrum fehlten die für ein endständiges Dreifachbindungssystem typischen Banden bei 2200 cm⁻¹ und 3500 cm⁻¹.

6.5.2. Spaltungsversuch am 1-Äthynylnerolin (13)

Spaltung mit Methylmagnesiumjodid

1-Äthynyl-naphth-2-ol (5)

3.36 g (0.02 m) 16, gelöst in wenig trockenes THF, werden zu einer Lösung von MgJCH_3 - aus 0.96 g (0.04 m) Mg, 5.64 g (0.04 m) Methyljodid und 50 ml trockenen Äther - zugetropft. Unter N_2 -Atmosphäre wird das Lösungsmittelgemisch langsam abdestilliert und der Rückstand langsam mit einem Ölbad auf 170°C erhitzt. Nach einer Stunde läßt man abkühlen, gibt 100 ml trockenen Äther zu und tropft unter Eiskühlung und Schütteln verdünnte wässrige HCl zu, bis sich der Reaktionskuchen aufgelöst hat. Man trennt die Phasen und äthert die wässrige Phase noch 5 mal mit 100 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Eiswasser gewaschen, damit die Ätherlösung nicht wärmer als 0°C werden kann. Nun extrahiert man die Ätherlösung mit verdünnter NaOH und wäscht die wässrige Phase mehrmals mit Äther. Die alkalische Lösung wird mit Aktivkohle geklärt (die Substanz kann in dieser Form aufbewahrt werden) und angesäuert. Man filtriert ab und trocknet das Produkt bei -16°C im Vakuum über P_2O_5 .

Ausbeute: 2.7 g (73 % d. Th.)

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (186) Ber.: C 77.5 H 5.37

Gef.: C 77.98 H 5.44

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.8 (s; 1-H), 5.5 (breit; 2.7 H) und 7.0-8.5 ppm (m; Naphthyl-H)

6.6. Kupplung von Acetylderivaten

6.6.1. Herstellung der Ausgangssubstanzen

N-Propargylsuccinimid (58)

58 wurde nach einer Vorschrift des Organikums ⁶⁷⁾ S. 186 in 95%iger Ausbeute dargestellt.

Fp.: 51°C (Lit. ¹⁰⁵⁾: Fp.: 51-2°C

Die anderen Propargylderivate wurden nach folgender Vorschrift erhalten ⁹⁰⁾:

0.1 m der Ausgangssubstanz werden zusammen mit 250 ml Lösungsmittel - Aceton, über CaCl_2 getrocknet, oder DMF, unter Zusatz von Toluol und Wasser frisch fraktioniert - und 27.6 g (0.2 m) K_2CO_3 (wasserfrei) vorgelegt und unter gutem Rühren erhitzt. Dann wird das Propargylbromid 11.8 g (0.1 m) zugetropft und entweder 8 Stunden am Rückfluß gehalten (Aceton als Lösungsmittel) oder eine Stunde bei 100 °C gehalten (DMF als Lösungsmittel). Danach wird auf die doppelte Menge Eiswasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung zur Kupplung eingesetzt werden.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

N-Propargylphthalimid (61)

Ansatz: 8.82 g (0.06 m) 60, in DMF

Ausbeute: 9 g (81 % d. Th.)

Fp.: 147-8°C (Lit. ¹⁰⁶⁾: Fp.: 150-1°C)

N-Propargyloxyphthalimid (64)

Ansatz: 9.8 g (0.06 m) 63, in DMF

Ausbeute: 11.2 g (92.5 % d. Th.)

Fp.: 149-50°C (Äthanol)

N-Propargylnaphthalamid(1.8)(68)

Ansatz: 11.6 g (0.06 m) 67, in DMF

Ausbeute: 11.7 g (83 % d. Th.)

Fp.: 120°C (Subl.) Äthanol)

Propargyl-(2-naphthyl)äther (54)

Ansatz: 14.4. g (0.1 m) 53, in Aceton

Ausbeute: 17.5 g (96 % d. Th.)

Fp.: 40°C (Äthanol/Aceton)

N-Propargylcyclohexylamin (72)

Ansatz: 9.6 g (0.1 m) 71, in Aceton

Ausbeute: 13.1 g (97 % d. Th.)

Fp.: 95-96°C

1-Propargylbenzimidazol (75)

Aus 23 g (1.0 m) Na wird in 500 ml NH_3 eine Suspension von 0.1 m NaNH_2 bereitet (siehe Eliminierung Variante E). Man gibt 118 g (1.0 m) 74 in Portionen hinzu. Anschließend wird 119 g (1.0 m) Propargylbromid zugetropft. Man rührt noch vier Stunden und läßt dann das NH_3 über Nacht verdampfen. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Kapitel 6.4.5. beschrieben (siehe auch ¹⁰⁷).

Ausbeute: 114 g (73 % d. Th.)

Kp₂.: 143°C

¹H-NMR (Aceton-d₆): 2.55 (t; 1-H), 4.65 (d; 2-H) und
7.1-8.0 (m; 5-H)

6.6.1.1. Herstellung der Ester vom Hydroxyäthynyl-naphthalin (5)

Bis-(1.1'-äthynyl-naphth(2.2')ol)glutarsäurediester (18)

Zu einer Lösung von 0.02 m Na-Alkoholat - hergestellt aus 0.5 g Na und 6 ml Äthanol - in 100 ml THF werden 3.6 g (0.02 m) 17 gegeben. Dabei soll die Temperatur -5°C betragen, damit eine Zersetzung von 5 ausgeschlossen bleibt. Es wird dann 1.64 g (0.01 m) Glutarsäuredichlorid in 10 ml THF zugetropft. Man rührt eine Stunde bei -5°C nach und gießt auf 200 ml Eiswasser. Die wässrige Phase wird 5 mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden 5 mal mit H_2O gewaschen und dann der Äther abgezogen. Der Rückstand ist ein gelbes, hochviskoses Öl.

Ausbeute: 3.8 g (87 % d. Th.)

Das Produkt wird sofort zur Kupplung eingesetzt.

1-Äthynyl-naphthol-2-essigester (20)

0.25 g (0.01 m) Na werden in 50 ml THF eingetragen und mit 3 ml Äthanol versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird auf -5°C heruntergekühlt und schnell 1.68 g (0.01 m) 17 hinzugegeben. Man läßt 0.715 ml (0.01 m) Acetylchlorid in 10 ml THF zutropfen und rührt noch eine Stunde bei -5°C nach. Dann wird auf 100 ml Eiswasser gegossen und der Ansatz 4 mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherextrakte werden 5 mal mit H_2O gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 0°C abgezogen. Zurück bleibt ein gelbes viskoses Öl.

Ausbeute: 1.3 g (65 % d. Th.)

Das Produkt wird sofort zur Kupplung eingesetzt.

6.6.2. Kupplung der aromatisch substituierten Acetylene
Symmetrische Kupplung nach Sondheimer ⁵²⁾

Allgemeine Arbeitsvorschrift

20 g (0.1 m) Cu(II)-Acetat·2H₂O werden mit 150 ml frisch über KOH destilliertem Pyridin verrührt. Zu dieser Mischung werden 0.01 m der Äthynylverbindung, gelöst in Pyridin, langsam zugetropft. Die Mischung wird bei erhöhter Temperatur (s. unten) 24 Stunden gerührt. Danach wird das Pyridin im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit jeweils 200 ml Äther 5 mal extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden solange mit gesättigter Cu-Acetat-Lösung gewaschen, bis sich deren Farbe nicht mehr wesentlich vertieft. Nach fünfmaligem Waschen mit je 200 ml Wasser wird der Äther abgezogen. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und an saurem Al₂O₃ chromatographiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

Di-(2.2'-naphthyl)butadiin (9)

siehe 6.2.2.

2.2'-Dimethoxy-(di-1.1'-naphthyl)butadiin (16)

Ansatz: 3.36 g (0.02 m) 13 in 50 ml Pyridin

Reaktionstemperatur: 60°C

Ausbeute: 1.14 g (34 % d. Th.)

Fp.: 241-2°C (Dioxan/Methanol)

C₂₆H₁₈O₂ (362) Ber.: C 86.3 H 5.0

Gef.: C 85.9 H 5.29

¹H-NMR (CDCl₃): 3.92 (s; 6-H) und 7.0-8.3 ppm (m; 12-H)

2.2'-Dihydroxy-(di-1.1'-naphthyl)diacetylgutar-
säurediester (19)

Ansatz: 4 g (0.01 m) 18 in 300 ml Pyridin

Reaktionstemperatur: 40°C

Ausbeute: 0.5 g (12.5 % d. Th.)

Fp.: 236°C (Methanol/Aceton, 2. Fraktion)

C₂₉H₁₈O₄ (430) Ber.: C 80.8 H 4.18

Gef.: C 80.3 H 4.53

¹H-NMR (CDCl₃): 2.0-2.9 (m; 6-H) und 7.0-8.3 (m; 12-H)

Bis-1.1'-(2.2'-acetoxynaphthalin)butadiin-(1.4) (21)

Ansatz: 2 g (0.01 m) 20 in 50 ml Pyridin

Reaktionstemperatur: 40°C

Ausbeute: 1.2 g (60 % d. Th.)

Gelbes Öl, welches sich beim Erhitzen langsam zersetzt.

¹H-NMR (CDCl₃): 2.31 (s; 6-H) und 7.1-8.4 ppm (m; 12-H)

Bis-2.2'-dihydroxy)phenylbutadiinglutarsäurediester (27)

Ansatz: 6.6 g (0.02 m) 26 in 300 ml Pyridin

Reaktionstemperatur: 55°C

Ausbeute: 1.45 g (22 % d. Th.) (Lit. ⁴¹) 20 % Rohprodukt)

Fp.: 134°C (aus Äthanol) (Lit. ⁴¹): Fp.: 135-6°C)

2.2'-Dimethoxy-5.5'-dinitro-bisphenylbutadiin (35)

Ansatz: 2.4 g (0.013 m) 34 in 50 ml Pyridin

Reaktionstemperatur: 60°C

Ausbeute: 1.8 g (75 % d. Th.)

Fp.: 243-4°C (Subl.)

C₁₆H₁₂N₂O₆ (350) Ber.: C 62.5 H 3.32

Gef.: C 63.06 H 3.51

¹H-NMR (Aceton-d₆): 4.15 (s; 6-H) und 7.0-8.3 (m; 6-H)

2.2',4.4'-Tetramethoxy-bisphenylbutadiin (39)

Ansatz: 5 g (0.03 m) 38 in 30 ml Pyridin mit fünffachem
Überschuß an Cu(II)-Acetat

Reaktionstemperatur: 60°C

Ausbeute: 4.2 g (83 % d. Th.)

Fp.: 148-9°C (Äthanol/Dioxan)

C₂₀H₁₈O₄ (322) Ber.: C 74.5 H 5.69

Gef.: C 74.1 H 5.92

¹H-NMR (Aceton-d₆): 3.75 (s; 6-H), 3.85 (s; 6-H) und
6.8-7.25 (m; 6-H)

2.2',5.5'-Tetramethoxy-bisphenylbutadiin (44)

Ansatz: 5 g (0.03 m) 43 in 30 ml Pyridin mit fünffachem
Überschuß an Cu(II)-Acetat

Reaktionstemperatur: 60°C

Ausbeute: 4.0 g (81 % d. Th.)

Fp.: 145-6°C (aus Äthanol/Dioxan)

C₂₀H₁₈O₄ (322) Ber.: C 74.5 H 5.69

Gef.: C 73.95 H 5.88

¹H-NMR (Aceton-d₆): 3.75 (s; 6-H), 3.85 (s; 6-H) und
6.8-7.1 (m; 6-H)

6.6.3. Unsymmetrische Kupplung von Acetylderivaten nach Cadiot-Chodkiewicz

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.11 m der Äthynylverbindung werden zusammen mit 100 ml frisch destilliertem DMF und 50 ml Dioxan vorgelegt. Zu dieser Mischung gibt man eine Spatelspitze Hydroxylammoniumchlorid. Man löst 1 g (0.01 m) Cu(I)Cl in 40 ml Äthylamin - die Verwendung von Propylamin führt ebenfalls zu guten Ergebnissen - und gibt dies schnell zur Reaktionsmischung. Hierbei sollte kein Niederschlag auftreten. Wenn die Lösung sich verfärbt, gibt man noch Hydroxylammoniumchlorid hinzu. Nun tropft man langsam 13.1 g (0.1 m) Brompropargylalkohol hinzu, so daß die Temperatur nicht über 40°C ansteigt - evtl. wird mit einem Wasserbad gekühlt. Nach Beenden der Zugabe wird noch zwei Stunden nachgerührt. Dann wird mit verdünnter HCl angesäuert und der Ansatz 5 mal mit 200 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen werden mit 200 ml Wasser 4 mal gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

5-Phenylpentadiin(2.4)ol (1) (50)

Ansatz: 5.7 g (0.056 m) 49

Ausbeute: 5.3 g (40 % d. Th.) - bezogen auf Brompropargyl-
alkohol⁸⁸

Fp.: 40°C (Lit. ⁸⁸): 41°C)

5-(2-Naphthyl)pentadiin(2.4)ol(1) (51)

Ansatz: 3.3 g (0.022 m) 8

Ausbeute: 3 g (67 % d. Th.)

Fp.: 247°C (Subl.)

C₁₅H₁₀O (206) Ber.: C 87.4 H 4.86

Gef.: C 87.1 H 5.03

¹H-NMR (CDCl₃): 3.5 (s; 1-H), 4.3 (s; 2-H) und 7.3-8.1 (m; 7-H)

5-(2-Methoxynaphthyl-1)pentadiin(2.4)ol(1) (52)

Ansatz: 10 g (0.051 m) 13

Ausbeute: 6 g (51 % d. Th.)

Fp.: 103°C

C₁₆H₁₂O₂ (236) Ber.: C 81.4 H 5.08

Gef.: C 81.2 H 5.02

¹H-NMR(CDCl₃): 3.55 (s; 1-H), 4.0 (s; 3-H), 4.3 (s; 2-H)
und 7.3-8.0 (m; 6-H)

Hexadiindiolmono-2-naphthyläther (55)

Ansatz: 7.8 g (0.043 m) 54

Ausbeute: 8.2 g (90 % d. Th.)

Fp.: 307°C (unter Subl.)

C₁₆H₁₂O₂ (236) Ber.: C 81.4 H 5.08

Gef.: C 82.04 H 5.22

¹H-NMR(CDCl₃): 2.5 (t; 1-H), 3.55 (s; 2-H), 4.7 (d; 2-H)
und 6.9-7.8 ppm (m; 7-H)

6.6.4. Kupplung von Propargylderivaten nach Hay ⁹¹⁾

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.014 m Cu(I)Cl werden mit 0.014 m Tetramethyläthylendiamin (TMAD) und 100 ml Lösungsmittel (verwandt wurden Aceton, aber auch DMF oder Dioxan oder Gemische dieser Lösungsmittel) in einem Kolben vorgelegt. Dazu werden 0.02 m des Propargylderivates in 50 ml Lösungsmittel zugetropft. Unter schnellem Rühren wird drei Stunden Sauerstoff durch die Lösung geleitet und mit einem Wasserbad auf 40°C erwärmt. Lösungsmittelverluste werden von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach dem Ende der Reaktion tropft man 40 ml 2n HCl zu und gibt 100 ml H₂O zu. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

N.N'-(2.4-Hexadiin)di-succinimid (59)

Ansatz: 2.7 g (0.02 m) 58. in Aceton

Ausbeute: 2.5 g (92.5 % d. Th.)

Fp.: 198°C (Äthanol)

C₁₄H₁₂O₄N₂ (272)

Ber.: C 61.9 H 4.41

Gef.: C 62.4 H 4.77

N.N'-(2.4-Hexadiin)diphthalimid (62)

Ansatz: 7.4 g (0.04 m) 61, in DMF/Dioxan (1:1)

Ausbeute: 6.1 g (82.5 % d. Th.)

Fp.: 260°C Zers. (Dioxan/Äthanol) 110)

$C_{22}H_{12}O_4N_2$ (368)	Ber.:	C	71.9	H	3.62
	Gef.:	C	72.7	H	3.13

N.N'-(2.4-Hexadiin-1.6-dioxy)diphthalimid (66)

Ansatz: 9 g (0.07 m) 64, in Aceton

Ausbeute: 8 g (89 % d. Th.)

Fp.: 246°C

$C_{22}H_{12}O_6N_2$ (400)	Ber.:	C	67.1	H	3.0
	Gef.:	C	66.8	H	3.24

N.N'-(2.4-Hexadiin)dinaphthalimid (69)

Ansatz: 4.7 g (0.02 m) 68, in DMF - 80 in DMF/Methanol
(1:1) lösen.

Ausbeute: 3.4 g (72 % d. Th.)

Ab 320°C Zersetzung, so daß Fp. nicht eindeutig bestimmbar

1H -NMR (DMSO- d_6): 4.82 (s; 4-H) und 7.1-8.7 ppm (m; 12-H)

2.4-Hexadiin-1.6-di-(2.2'-naphthyl)äther (70)

Ansatz: 4.7 g (0.025 m) 54, in Aceton

Ausbeute: 4.3 g (91.5 % d. Th.)

Fp.: 137°C aus Äthanol

$C_{26}H_{18}O_2$ (362)	Ber.:	C	86.1	H	4.97
	Gef.:	C	86.06	H	5.27

Bei der Kupplung von Aminen nach dieser Vorschrift muß die allgemeine Arbeitsvorschrift (S. 99) etwas abgewandelt werden^{92,93}). Der Katalysator muß zum eingesetzten Produkt in äquimolarer Menge zugegeben werden. Nach dem Beenden der Reaktion wird nicht mit HCl angesäuert, sondern mit 40 ml halbkonzentrierter Ammoniaklösung versetzt.

N.N'-(2.4-Hexadiin-1.6)-dicyclohexylamin (73)

Ansatz: 2.7 g (0.02 m) 72, in Aceton

Ausbeute: 2.6 g (96 % d. Th.)

Fp.: 196°C (Äthanol)

$C_{18}H_{26}N_2$	(270)	Ber.: C	79.9	H	9.63
		Gef.: C	79.3	H	9.75

1.1'-(2.4-Hexadiin-1.6)-dibenzimidazol (76)

Ansatz: 8 g (0.05 m) 75, in DMF

Ausbeute: 6.7 g (85 % d. Th.)

Fp.: 133-134°C unter Zersetzung (Äthanol)

$C_{20}H_{14}N_4$	(310)	Ber.: C	76.5	H	5.16
		Gef.: C	76.9	H	5.33

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. G. Wegner, der mir dieses interessante Thema überlassen hat und mir stets mit Rat und Hilfe zur Seite stand.

Gedankt sei weiter Herrn Dr. V. Enkelmann, der die mühevollen Aufgabe übernommen hat, die Kristallstruktur des BPG-M2 zu lösen, sowie Herrn Dr. C. D. Eisenbach, der in vielen Diskussionen wertvolle Hinweise gab.

Ich danke auch allen Institutskollegen, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

LITERATUR

- 1) G. Wegner, *Chimia* 28, 475 (1974)
- 2) G. Wegner, A. Muñoz-Escalona und E. W. Fischer, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 74, 909 (1970)
- 3) M. D. Cohen und G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* 1964, 1996
- 4) G. M. J. Schmidt in "Reactivity of the Photoexcited Molecule", S. 227 f, Interscience Publ., New York, 1967
- 5) M. Hasegawa, Y. Suzuki, H. Nakanishi und F. Nakanishi, *Progr. Polymer Sci. (Japan)* 5, 143 (1973)
- 6) W. Meyer und G. Wegner, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, im Druck
- 7) W. Meyer, G. Lieser und G. Wegner, *Makromol. Chem.* 178, 631 (1977)
- 8) G. Wegner, *Z. Naturforsch.* 24b, 824 (1969)
- 9) G. Wegner, *Makromol. Chem.* 154, 35 (1972)
- 10) J. Kiji, J. Kaiser, R. C. Schulz und G. Wegner, *Polymer (London)* 14, 433 (1973)
- 11) W. Schermann, J. O. Williams, J. M. Thomas und G. Wegner, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* 13, 753 (1975)
- 12) E. Haedicke, E. C. Mez, C. H. Krauch, G. Wegner und J. Kaiser, *Angew. Chem.* 83, 253 (1971)
- 13) D. Kobelt und E. F. Paulus, *Acta Cryst. B* 30, 232 (1974)
- 14) D. Bloor, F. H. Preston, D. J. Ando und D. D. Batchelder, in "Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods", S. 91 f, Wiley, New York, 1976
- 15) A. J. Melveger und R. H. Baughman, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.* 11, 603 (1973)
- 16) R. H. Baughman, J. D. Witt und K. C. Yee, *J. Chem. Phys.* 60, 4755 (1974)
- 17) K. Takeda und G. Wegner, *Makromol. Chem.* 160, 349 (1972)
- 18) R. H. Baughman, *J. Polymer Sci.* 12, 1511 (1974)
- 19) V. Enkelmann und G. Wegner, *Angew. Chem.* 89, 432 (1977)

- 20) V. Enkelmann und G. Schleier, in Vorbereitung
- 21) V. Enkelmann, G. Wegner und R. Leyrer, in Vorbereitung
- 22) G. Wegner, 169th ACS National Meeting, Philadelphia, April 1975
- 23) G. C. Stevens und D. Bloor, Chem. Phys. Letters 40, 37 (1976)
- 24) H. Eichele, M. Schwoerer, R. Huber und D. Bloor, Chem. Phys. Letters 42, 342 (1976)
- 25) U. Walter, Diplomarbeit, Mainz 1974
- 26) B. Tieke, Dissertation, Freiburg 1978
- 27) J. Kaiser, G. Wegner und E. W. Fischer, Israel J. Chem. 10, 157 (1972)
- 28) G. Wegner, Pure & Appl. Chem. 49, 443 (1977)
- 29) G. Wegner und W. Schermann, Kolloid Z. Z. Polymere 252, 655 (1974)
- 30) R. H. Baughman, H. Gleiter und N. Sendfeld, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 13, 1871 (1975)
- 31) R. Leyrer, G. Wegner und W. Wettling, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck
- 32) D. Bloor, D. J. Ando, F.H. Preston und G. C. Stevens, Chem. Phys. Letters, 24, 407 (1974)
- 33) D. Bloor und F. H. Preston, Phys. Stat. Sol. (a) 39, 607 (1977)
- 34) E.G.Wilson, J.Phys.C.Solid State Phys. 8, 727 (1975)
- 35) H.-J. Graf, Diplomarbeit Mainz 1974
- 36) R. H. Baughman und K. C. Yee, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 12, 2467 (1974)
- 37) G. Wegner, G. Arndt, H.-J. Graf und M. Steinbach in "Reactivity of Solids, Plenum Press 1977
- 38) R. Leyrer, Diplomarbeit Freiburg 1976
- 39) V. Enkelmann, persönliche Mitteilung
- 40) D. Day, Master Thesis, Cleveland 1976
- 41) F. Toda, M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc, Jap. 33, 223 (1960)
- 42) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., Weinheim 1964

- 43) M. Knoch, Diplomarbeit Freiburg 1977
- 44) B. Tieke, H.-J. Graf, G. Wegner, B. Naegele,
H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day und J. B. Lando,
Kolloid Z. Z. Polymere 255, 521 (1977)
- 45) J. B. Armitage, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952,
2005
- 46) F. Bohlmann, Chem. Ber., 85, 1144 (1952)
- 47) C. Gerthsen, Physik, Springer Verlag, 9. Aufl.,
Heidelberg 1966
- 48) G. Arndt, Diplomarbeit Mainz 1973
- 49) E. G. Cox und D. W. Cruickshagen und J. A. S. Smith,
Proc. Roy. Soc. (London) A247, 1 (1958)
- 50) O. Schnepp und D. S. McClure, J. Chem. Phys. 26,
83 (1957)
- 51) J. B. Armitage, E. R. H. Jones und M. C. Whiting,
J. Chem. Soc. 1952, 1993
- 52) F. Sondheimer, Y. Amiel und R. Wolovsky, J. Amer. Chem.
Soc. 79, 6263 (1957)
- 53) J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Wool,
Acta Cryst. A 29, 231 (1973)
- 54) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol III,
2. Ed., Kynoch Press, Birmingham 1968
- 55) R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson,
J. Chem. Phys. 42, 3175 (1965)
- 56) W. K. Grant und J. C. Speakmann, Proc. Chem. Soc.
1959, 231
- 57) A. I. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography,
Consultants Bureau, New York 1961
- 58) P. Emmott und R. Livingstone, J. Chem. Soc., 1957, 3144
- 59) C. W. Cook und S. S. Danyluk, Tetrahedron 19, 177 (1963)
- 60) Houben-Weyl, 6/1c, C. Thieme, Stuttgart 1976
- 61) G. A. Russel und S. A. Weiner, J. Org. Chem. 31,
248 (1966)
- 62) O. Oyamamoto, H. Kato und T. Yonezawa, Bull Chem. Soc.,
Jap. 40, 1580 (1967)

- 63) A. Weissberger und E. C. Taylor, Heterocyclic Compounds, Vol. 29, S. 69, New York 1974
- 64) O. Rohde, Dissertation Freiburg 1977
- 65) H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York 1969
- 66) E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969
- 67) Organikum, 6. Aufl., Berlin 1967
- 68) L. Gattermann und H. O. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 41. Aufl., Berlin 1962
- 69) K. Bodendorf und P. Kloss, Angew. Chem. 75, 139 (1963)
- 70) J. M. Watson, Macromolecules 5, 331 (1972)
- 71) K. Bodendorf und R. Mayer, Chem. Ber. 98, 3554 (1965)
- 72) F. Sondheimer, P. J. Beeby und R. T. Weavers, Angew. Chem., 86, 163 (1974)
- 73) R. B. Girdeler, P. H. Gore und J. A. Hopkins, J. Chem. Soc. 1966, 181
- 74) Houben-Weyl, Vol. 5/3, C. Thieme, Stuttgart 1962
- 75) R. Adams und C. W. Theobald, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2208 (1943)
- 76) T. L. Jacobs in Organic Synthesis 5, 1, New York 1949
- 77) S. Akiyama, S. Misumi und M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 1293 (1960)
- 78) W. Theilacker und F. Bölsing, Angew. Chem. 71, 672 (1959)
- 79) F. Bohlmann und P. Herbst, Chem. Ber. 95, 2945 (1962)
- 80) P. Karrer, A. Epprecht und H. König, Helv. Chim. Acta 23, 272 (1940)
- 81) R. H. Mitchell und F. Sondheimer, Tetrahedron 24, 1397 (1968)
- 82) J. Robin, Ann. Chim. 16, 428 (1931)
- 83) C. Simionescu, S. Dumitrescu und V. Percec, Polymer J. 8, 139 (1976)
- 84) S. I. Miller und G. Shkapenko, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5038 (1955)

- 85) H. A. Staab und W. Rebafka, Angew. Chem. 85, 831 (1973)
- 86) Houben-Weyl, Vol. 6/2 und Vol. 8, C. Thieme, Stuttgart 1962
- 87) H. Kauffmann und A. Beisswanger, Chem. Ber. 38, 789 (1905)
- 88) W. Chodkiewicz, Ann. Chim. 2, 819 (1957)
- 89) J. V. Nef, Ann. 308, 264 (1899)
- 90) C. F. H. Allen und J. W. Gates, Org. Synthesis 25, 9 (1943)
- 91) A. S. Hay, J. Org. Chem. 27, 3320 (1962)
- 92) G. F. Hennion und A. C. Perrino, J. Org. Chem. 26, 1073 (1961)
- 93) G. F. Hennion und F. Price, J. Org. Chem. 27, 1587 (1962)
- 94) M. S. Newmann, G. Freankel und W. N. Kirn, J. Org. Chem. 28, 1851 (1963)
- 95) M. S. Newmann und L. L. Wood, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4300 (1959)
- 96) L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem., 26, 626 (1959)
- 97) L. Di Nunno, G. Modena und G. Scorrano, J. Chem. Soc., B 1966, 1186
- 98) G. Huett und S. I. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 83, 408 (1961)
- 99) F. Toda, M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc, Jap. 33, 230 (1960)
- 100) S. Akiyama und M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 1291 (1960)
- 101) E. J. Corey und M. Chaykovský, J. Amer. Chem. Soc. 84, 866 (1962)
- 102) C. Walling und L. Bollyky, J. Org. Chem. 29, 2699 (1964)
- 103) J. Loevenich und H. Gerber, Ber. 63, 1707 (1930)

- 104) G. Arndt, Dissertation Mainz 1976
- 105) C. A. 65, 3757 (1966)
- 106) C. Glacet und R. Coupe, Bull. Soc. Chim. France
1964, 2464
- 107) J. A. Montgomery und H. J. Thomas, J. Org. Chem. 30,
3235 (1965)
- 108) S. Akiyama, K. Nakasaji, K. Akashi und M. Nakagawa,
Tetrahedron Lett. 1968, 1121
- 109) K. Schofield und T. Swain, J. Chem. Soc, 1949, 2398
- 110) C. A. 73, P 14511m
- 111) V. Prey und G. Pieh, Monatsh. Chem. 80, 790 (1949)

L E B E N S L A U F

1944	Geboren am 25.09.1944 in Helmstedt
Seit 1948	Wohnsitz in 3201 Sorsum
1951 - 55	Besuch der Grundschule in Sorsum
1955 - 64	Gymnasiast am Gymnasium Josephinum in Hildesheim
21.02.1964	Ende der Schulzeit mit dem Abitur
1964 - 65	Ableistung des Wehrdienstes
SS 1965	Beginn des Studiums der Biologie in Köln
WS 1965	Wechsel des Studienortes nach Bonn
SS 1966	Beginn des Studiums der Chemie
WS 1967	Wechsel des Studienortes nach Mainz
12.01.1970	Vordiplom Chemie
01.07.1974	Abschluß der Diplomhauptprüfung
01.10.1974	Wissenschaftlicher Angestellter am Makromolekularen Institut in Freiburg Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. G. Wegner

